

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114544

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

G03G 9/08

G03G 9/097

(21)Application number : 2002-179152

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.06.2002

(72)Inventor : KAWAMOTO KEIJI
CHIBA TATSUHIKO
KABURAGI TAKESHI
MAGOME MICHIHISA
YANASE ERIKO
HASHIMOTO AKIRA
NAKAMURA TATSUYA

(30)Priority

Priority number : 2001229674

Priority date : 30.07.2001

Priority country : JP

(54) MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic toner having high coloring power, ensuring both reproducibility of thin lines and uniformity in density of a solid image independently of the service environment and the printing ratio of the image and capable of retaining high image quality over a prolonged period of time.

SOLUTION: The magnetic toner contains at least iron oxide and the fractions of the toner fractionized by a wet process on the basis of the dry specific gravity (A) of the toner include at most 15 mass% of a fraction having a specific gravity of above $(A) \times 1.000$ and at most $(A) \times 1.025$, 0.1-20 mass% of a fraction having a specific gravity of above $(A) \times 0.975$ and at most $(A) \times 1.000$, at least 30 mass% of a fraction having a specific gravity of above $(A) \times 0.950$ and at most $(A) \times 0.975$, 0.1-20 mass% of a fraction having a specific gravity of above $(A) \times 0.925$ and at most $(A) \times 0.950$, and at most 15 mass% of a fraction having a specific gravity of above $(A) \times 0.900$ and at most $(A) \times 0.925$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-114544

(P2003-114544A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/083		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
9/08			3 6 5
	3 6 5		1 0 1
9/097			3 0 1
			3 4 4
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 33 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-179152(P2002-179152)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成14年6月19日(2002.6.19)	(72) 発明者	河本 恵司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-229674(P2001-229674)	(72) 発明者	千葉 建彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平成13年7月30日(2001.7.30)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 磁性トナー

(57) 【要約】

【課題】 着色力が高く、かつ細線の再現性とベタ画像の濃度均一性を使用環境や画像の印字比率の影響を受けずに両立し、長期に亘り高画質を維持することのできる磁性トナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも酸化鉄を含有している磁性トナーであって、該トナーの乾式比重 (A) を基準として湿式法により分画した成分において、(A) × 1.000 を超えて (A) × 1.025 以下の比重を有するトナーが15質量%以下、(A) × 0.975 を超えて (A) × 1.000 以下の比重を有するトナーが0.1 ~ 20質量%、(A) × 0.950 を超えて (A) × 0.975 以下の比重を有するトナーが30質量%以上、(A) × 0.925 を超えて (A) × 0.950 以下の比重を有するトナーが0.1 ~ 20質量%、(A) × 0.900 を超えて (A) × 0.925 以下の比重を有するトナーが15質量%以下、であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも酸化鉄を含有しているトナーであって、

該トナーの乾式比重(A)を基準として湿式法により分画した成分において(A)×1.000を超えて(A)×1.025以下の比重を有するトナーが15質量%以下、(A)×0.975を超えて(A)×1.000以下の比重を有するトナーが0.1~20質量%、(A)×0.950を超えて(A)×0.975以下の比重を有するトナーが30質量%以上、(A)×0.925を超えて(A)×0.950以下の比重を有するトナーが0.1~20質量%、(A)×0.900を超えて

(A)×0.925以下の比重を有するトナーが15質量%以下、であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 (A)×0.950以下比重の小さい成分の重量平均粒径を(D4L)、および(A)×0.975より比重の大きい成分の重量平均粒径を(D4H)、トナー全体の重量平均粒径を(D4A)として、下記式を満足することを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

$$(D4L)/(D4A) \geq 0.8$$

$$(D4H)/(D4A) \leq 1.1$$

【請求項3】 ヘッドスペース法による前記トナーの有機揮発成分分析において、前記トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量が10~400ppmであることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性トナー。

【請求項4】 該トナーの平均円形度が0.970以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項5】 i) X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が0.001未満であり、ii) トナーの投影面積円相当径をCとし、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面観察における酸化鉄とトナー表面との距離の最小値をDとしたとき、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満足するトナーが50個数%以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項6】 X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する炭素元素の原子個数%(A)に対する硫黄元素の原子個数%(E)の比(E/A)が0.0003~0.0050であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項7】 該酸化鉄の平均粒径が0.1~0.3μmであり、かつ0.03~0.1μmの粒子の個数%が40%以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項8】 該酸化鉄の0.03~0.1μm以下の粒子の個数%が1~30%、0.3μm以上の粒子が1

0個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項9】 該酸化鉄の0.3μm以上の粒子が5個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至8に記載の磁性トナー。

【請求項10】 該トナーの磁場79.6kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さが10~50Am²/kg(emu/g)であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項11】 比(B/A)が0.0005未満であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項12】 比(B/A)が0.0003未満であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項13】 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナーが65個数%以上であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項14】 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナーが75個数%以上であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項15】 (A)×1.000を超えて(A)×1.025以下の比重を有するトナーが10質量%以下、(A)×0.975を超えて(A)×1.000以下の比重を有するトナーが0.5~15質量%以下、

(A)×0.950を超えて(A)×0.975以下の比重を有するトナーが40質量%以上、(A)×0.925を超えて(A)×0.950以下の比重を有するトナーが0.5~15質量%以下、(A)×0.900を超えて(A)×0.925以下の比重を有するトナーが10質量%以下、であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項16】 (A)×1.000を超えて(A)×1.025以下の比重を有するトナーが1~5質量%、(A)×0.975を超えて(A)×1.000以下の比重を有するトナーが3~10質量%、(A)×0.950を超えて(A)×0.975以下の比重を有するトナーが40~90質量%、(A)×0.925を超えて(A)×0.950以下の比重を有するトナーが3~10質量%、(A)×0.900を超えて(A)×0.925以下の比重を有するトナーが1~5質量%であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項17】 硫黄元素を含有する樹脂を含有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項18】 該樹脂がスルホン酸基を含有する重合体であることを特徴とする請求項17に記載の磁性トナー。

【請求項19】 該樹脂がスルホン酸基(-SO₃X:

X=H, アルカリ金属)含有(メタ)アクリルアミドを含有することを特徴とする請求項17に記載の磁性トナー。

【請求項20】 前記樹脂のガラス転移温度(T_g)が50~100℃であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項21】 前記樹脂の重量平均分子量が2000~100000であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項22】 前記樹脂がその他の結着樹脂100質量部に対して0.05~20質量部含有されることを特徴とする請求項17乃至21のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項23】 前記樹脂にスルホン酸基($-SO_3X$: X=H, アルカリ金属)含有(メタ)アクリルアミドが0.01~20質量%含有されることを特徴とする請求項17乃至21のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項24】 該トナーが、結着樹脂に対して0.5~40質量%のワックスを含有していることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項25】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に40~110℃の領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とする請求項24に記載の磁性トナー。

【請求項26】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に45~90℃の領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とする請求項24に記載の磁性トナー。

【請求項27】 該酸化鉄が、水系媒体中で、カップリング剤により表面処理されたものであることを特徴とする請求項1乃至26のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項28】 モード円形度が0.99以上であることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載の磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット方式記録法などを利用した、静電荷潜像を顕像化するための磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体(以下、感光体ともいう)上に静電荷潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行ってトナー画像とし、必要に応じて普通紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱、圧力等、加熱加圧により転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。

【0003】静電潜像をトナーにより可視化する方法と

しては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法、トナー担持体が感光体と非接触でトナーをトナー担持体から感光体へ飛翔させる非接触一成分現像法、トナー担持体を感光体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法、さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる、いわゆるジャンピング法も用いられている。

【0004】プリンター装置などの電子写真装置は、技術の方向としてより高解像度即ち、従来300、600dpiであったものが1200、2400dpiとなってきた。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0005】ジャンピング法に使用される磁性現像剤(以下、磁性トナーと記す)は、四三酸化鉄(マグネタイト)などの磁性体が定着性を向上させるためのワックスと共に結着樹脂中に均一に分散されたものである。従来、この磁性体の分散状態を均一にするために製造条件や磁性体の表面性状、形状、結着樹脂の種類・粘弾性などについて提案されている。しかし、前述のように磁性体を均一分散したトナーを用いて高解像度を満足しても、高温高湿や低湿の環境下にて多数枚印字の耐久試験を行うと不具合が生じる。例えば、高温高湿下において高印字比率の画像による耐久試験を行うと解像度の低下により細線の再現性が悪化したり、低印字比率における耐久試験を低湿下で行うと解像度は維持されてもベタ画像の濃度均一性が失われたりするなど解像度とベタ画像均一性を両立する上で改良の余地が残されている。画質を向上させるためには、トナーの小粒径化、球形状化が有効な手段として知られており、そのようなトナーとして特開平9-62029号公報や、EP1058157号公報が開示されている。しかし、さらなる環境安定性と画質の向上が待望されている。

【0006】さらに、特開2002-148853号公報でも微粉側と粗粉側の飽和磁化量を規定することにより現像性の向上に効果があることが記載されているが、上記公報同様にさらなる画質の向上が待望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した磁性トナーを提供することにある。

【0008】すなわち本発明の目的は、着色力が高く、かつ細線の再現性とベタ画像の濃度均一性を使用環境や画像の印字比率の影響を受けずに両立し、長期に亘り高

画質を維持することのできる磁性トナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、トナーが使用される環境や条件は様々であり、これら使用環境や使用条件の変化する場合においても画質を安定させることについて鋭意検討した結果、特定の比重の分布を有するトナーによりこれを解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、少なくとも酸化鉄を含有している磁性トナーであって、該トナーの乾式比重

(A)を基準として湿式法により分画した成分において、 $(A) \times 1.000$ を超えて $(A) \times 1.025$ 以下の比重を有するトナーが15質量%以下、 $(A) \times 0.975$ を超えて $(A) \times 1.000$ 以下の比重を有するトナーが0.1~20質量%、 $(A) \times 0.950$ を超えて $(A) \times 0.975$ 以下の比重を有するトナーが30質量%以上、 $(A) \times 0.925$ を超えて $(A) \times 0.950$ 以下の比重を有するトナーが0.1~20質量%、 $(A) \times 0.900$ を超えて $(A) \times 0.925$ 以下の比重を有するトナーが15質量%以下、であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の磁性トナーについて説明する。

【0012】本発明の磁性トナーは、 $(A) \times 1.000$ を超えて $(A) \times 1.025$ 以下の比重を有するトナーが15質量%以下、 $(A) \times 0.975$ を超えて $(A) \times 1.000$ 以下の比重を有するトナーが0.1~20質量%、 $(A) \times 0.950$ を超えて $(A) \times 0.975$ 以下の比重を有するトナーが30質量%以上、 $(A) \times 0.925$ を超えて $(A) \times 0.950$ 以下の比重を有するトナーが0.1~20質量%、 $(A) \times 0.900$ を超えて $(A) \times 0.925$ 以下の比重を有するトナーが15質量%以下、の分布を有することにより、高温高湿下および(低温)低湿下においても細線再現性とベタ画像の濃度均一性を両立することが可能となる。

【0013】好ましい範囲としては、 $(A) \times 1.000$ を超えて $(A) \times 1.025$ 以下の比重を有するトナーが10質量%以下、 $(A) \times 0.975$ を超えて $(A) \times 1.000$ 以下の比重を有するトナーが0.5~15質量%、 $(A) \times 0.950$ を超えて $(A) \times 0.975$ 以下の比重を有するトナーが40質量%以上、 $(A) \times 0.925$ を超えて $(A) \times 0.950$ 以下の比重を有するトナーが0.5~15質量%、 $(A) \times 0.900$ を超えて $(A) \times 0.925$ 以下の比重を有するトナーが10質量%以下、であり、より好ましい範囲としては、 $(A) \times 1.000$ を超えて $(A) \times 1.025$ 以下の比重を有するトナーが1~5質量%、

$(A) \times 0.975$ を超えて $(A) \times 1.000$ 以下の比重を有するトナーが3~10質量%、 $(A) \times 0.950$ を超えて $(A) \times 0.975$ 以下の比重を有するトナーが40~90質量%、 $(A) \times 0.925$ を超えて $(A) \times 0.950$ 以下の比重を有するトナーが3~10質量%、 $(A) \times 0.900$ を超えて $(A) \times 0.925$ 以下の比重を有するトナーが1~5質量%が挙げられる。

【0014】まず、本発明における比重分布の測定方法を説明する。

【0015】本発明では、前述の比重分布の基準を決定するために乾式比重を測定する。乾式比重は、乾式密度計アキュピック1330(島津製作所製)を用いて測定した。

【0016】次に、乾式比重の値を(A)とし、その比重を基準として2.5%刻みで(A)の値に対して-10%~+2.5%まで6水準の水溶液を準備する。前記の各水溶液中には、ノニオン性界面活性剤(コンタミノン)を0.01~0.1%程度添加しておく。この水溶液に精秤したトナーを0.1~1%程度の濃度になるように添加し、超音波分散して一次粒子にまで分散されたことを光学顕微鏡にて確認した後に24~72時間静置する、あるいは遠心分離装置を用いるなどの手段で分離させた後に、上澄みをデカンテーションし沈降したトナーをイオン交換水にて洗浄後、乾燥したトナーの質量を精秤する。

【0017】この原理では水溶液の比重よりも大きな比重を有する粒子が沈降することになる。従って、 $(A) \times 0.900$ の比重の水溶液中にて沈降する粒子は $(A) \times 0.900$ を超える比重を有する。このときに沈降した粒子の質量をW1とする。同様に、 $(A) \times 0.925$ の比重の水溶液中にて沈降する粒子は $(A) \times 0.925$ を超える比重を有すると同時に、浮遊している粒子は0.925以下の比重を有する。このときに沈降した粒子の質量をW2とする。

【0018】前述のW1とW2の差は、 $(A) \times 0.900$ の水溶液中では沈降し、かつ $(A) \times 0.925$ の水溶液中では浮遊する成分を表している。即ち、 $(A) \times 0.900$ を超えて $(A) \times 0.925$ 以下の比重を有することになる。

【0019】本発明では、各比重の水溶液にて沈降するトナーはその水溶液以上の比重を有することを利用し、隣接する比重を有する水溶液にて沈降するトナー質量比率の差から比重の分布を求める。ここで、高比重の水溶液はヨウ化ナトリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化スズにより作製することが可能である。本発明では、塩化亜鉛水溶液や臭化亜鉛が好適である。

【0020】本発明の比重の分布において、前述のような効果が得られる理由として本発明者らは以下のように考えている。

【0021】本発明において定義される比重の分布において、湿式法にて得られる分布のモード（最頻値）となるチャンネルを中心に比重が小さい側の比重範囲（以下、チャンネル）に存在する粒子（低比重成分）は、中心比重のチャンネルに含まれる粒子に比べて磁性酸化鉄（以下、磁性体と略す。）の存在量が微妙に少ないため、同じ粒子径の場合ではトナー粒子あたりの質量が僅かに小さい。一方、同じ粒子径のトナーは同じ表面積を有しているためにスリーブやブレードとの摩擦による帯電機会はほぼ等しく、その結果与えられる電荷量は通常ほぼ同じになる。その場合、単位質量あたりの電荷量、即ち帯電量（トリボ）の値としては、比重が小さい粒子の方が若干高くなるし、二次的な効果として帯電速度も早くなる傾向にある。さらに、ジャンピング現像の場合にトナー担持体（スリーブ）内に配設されている磁極の影響、即ちスリーブから受ける磁氣的拘束力がやや小さくなる傾向がある。そのため、低比重側のチャンネルのトナーは高温高湿下においても帯電量がやや高く、立ち上がりも中心チャンネルの粒子よりもやや早い。また、磁氣的拘束力がやや小さいために同環境下でも現像効率を高めることに寄与する。実際に現像されるトナーは、比重の最頻値チャンネルのトナーが主なものになるがそこへ一定量の低比重成分が存在すると前述のような理由により、高温高湿下で（ベタ画像のような）印字比率が高い画像を連続して出力しても濃度均一性を得ることが可能となる。しかしながら、低比重成分の存在量が本発明の範囲内であれば低湿環境下でも帯電量がやや高いことに起因するような飛び散りやカブリなどの画像上の不具合を生じることではない。その理由は、本発明の範囲内の低比重成分と中心チャンネルの成分とは磁性体の存在量の差が大きいものではなく適度な差であるために、帯電量の差も適度なものであることに加えて、比重の下限範囲や低比重成分の存在量が大きく関与しているものと発明者らは考えている。逆に最頻値よりも比重が大きいチャンネルに存在する粒子（高比重成分）が一定量存在すること、即ち磁性体量が僅かに多いトナーが存在することにより、スリーブ上において磁気ブラシにより形成されるトナーの穂の先端まで磁氣的拘束力が行き渡りやすくなり低比重成分にも必要な磁氣的拘束力が働き、前述のような不具合を抑制できるものと本発明者らは考えている。

【0022】一方、湿式法にて得られる比重分布のモード（最頻値）となるチャンネルを中心にして比重が大きい側のチャンネルに存在する粒子（高比重成分）は、磁性体の存在量が微妙に多いため、同じ粒子径を比較すると、トナー粒子の質量が大きいために帯電量が若干低めになり、一方でジャンピング現像の場合にスリーブから受ける磁氣的拘束力がやや大きくなる傾向がある。そのため、低温低湿下での低印字比率の画像出力時においてもチャージアップしにくい傾向にあり、磁氣的拘束力が

やや大きいために同環境下でも画像上の飛び散りも抑制する傾向にある。また前述したように低比重成分の飛び散りまでも抑制するため、細線を潜像に対して忠実に再現する効果を発現することが出来る。さらに、このような高比重成分の存在量が本発明で定義される範囲にある限り、高温高湿環境下において帯電量が不足したり、帯電速度が遅いことが原因となるベタ画像の濃度ムラは抑制される。即ち、本発明のトナーは、前述の比重の分布であれば細線の再現性とベタ画像の濃度均一性を使用環境や画像の印字比率の影響を受けずに両立し、長期に亘り高画質を維持することが可能である。

【0023】以上のように、本発明のトナーは前述の比重分布範囲であれば画質の安定性が良好であり、また比重分布に起因するトナー中の磁性体量の差がトナー粒子毎の着色力に影響を与え濃度ムラなどの画質低下を引き起こすことはない。

【0024】低比重成分が本発明の範囲を超えると、低湿下においてトナーがチャージアップし画像上にカブリや飛び散りが生じる可能性が極めて高くなる。一方、高比重成分が本発明の範囲を超えると、高温高湿下においてベタ画像に濃度ムラを生じる可能性が著しく高くなるなどいずれも好ましくない。

【0025】このような比重分布を得るためには、粉碎法によりトナーを得る場合には酸化鉄などの磁性体材料の形状、圧密度、バインダーの極性や粘弾性、あるいは熔融混練の条件等により調整することが可能である。重合法によりトナーを得る場合には、酸化鉄などの磁性体材料の形状や表面化学組成、重合性単量体の組成や極性、重合速度などにより調整することが可能である。

【0026】さらに、酸化鉄などの磁性体材料の表面状態とトナーを構成する成分の相互作用により大きく左右される。酸化鉄においては表面の化学組成のみならず、粒子径、さらには粒度分布が大きく影響する。特に、後述するような表面処理剤、製造方法にて得られる表面処理を施した酸化鉄、粒度分布を有する酸化鉄を組み合わせることにより、トナーの比重分布を本発明の範囲に調整することが可能となる。

【0027】また、後述する含硫黄重合体を添加すると、比重分布を本発明範囲に調整する上でさらに好適である。その理由として、硫黄元素と、鉄元素、酸素元素、ケイ素元素などが相互作用し、その程度が適度であると発明者らは考えている。

【0028】本発明のトナーは、後述する平均円形度を達成する上で懸濁重合により製造されることが好ましい。この際には、重合性単量体と酸化鉄のような比重差の大きな原材料からなる重合性単量体組成物を水中でせん断力により液滴を形成させるため、比重の分布と後述するコールターカウンターにより測定される重量平均粒径との間に、低比重成分の重量平均粒径がトナー全体の重量平均粒径よりも小さくなったり、高比重成分の重量

平均粒径がトナー全体の重量平均粒径よりも大きくなり、画質の環境間の変動が大きくなる。しかしながら、 $0.950 \times (A)$ 以下比重の小さい成分の重量平均粒径を $(D4L)$ 、および $0.975 \times (A)$ より比重の大きい成分の重量平均粒径を $(D4H)$ 、トナー全体の重量平均粒径を $(D4A)$ とするとき、次の関係を満足すれば、前述のような弊害が極めて起こりにくい。

$$(D4L) / (D4A) \geq 0.8$$

$$(D4H) / (D4A) \leq 1.1$$

【0029】その理由としては、トナーの比表面積と帯電性との関係によるものと本発明者らは考えている。

【0030】前記の関係において、同様な理由により、

$$(D4L) / (D4A) \geq 0.9$$

$$(D4H) / (D4A) \leq 1.05$$

を満足することが好ましく、

$$(D4L) / (D4A) \geq 0.95$$

$$(D4H) / (D4A) \leq 1.03$$

を満足することがより好ましい。

【0031】また、実質上トナー表面にリークサイトとなる酸化鉄が露出していなければ、トナーの帯電量が安定し、潜像に忠実に現像される。その結果、画像の解像度を高め、画像濃度の高い良好な画像を得ることが可能となる。

【0032】さらには、平均円形度、モード円形度が非常に高い為に磁性トナーが現像部で細い穂を形成し、磁性トナー1個1個の帯電を均一にすることで、カブリの非常に少ない良好な画像を得ることが可能であると共に、ベタ画像均一性と細線の再現性の両立が達成される。さらに、転写性も向上するため、潜像に忠実な画像が転写材上に得られる。

【0033】以下、それらを詳細に説明する。

【0034】本発明の磁性トナー粒子は、磁性体として少なくとも磁性酸化鉄を含有するが、本発明では、該磁性トナーのX線光電子分光分析により測定される該トナーの表面に存在する結合エネルギー283~293eVにピークトップを有する炭素元素の含有量(A)に対する結合エネルギー706~730eVにピークトップを有する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が、0.001未満であることが、トナーの帯電量を保持する上で好ましい。この比(B/A)は、0.0005未満であるのがより好ましく、0.0003未満であるのがさらに好ましい。

【0035】本発明のトナーにおいてはトナー粒子の帯電量が安定していることが好ましく、そのためには表面に電荷のリークサイトとなる酸化鉄が露出していないことが好ましい。

【0036】通常、トナー粒子表面に酸化鉄が露出している磁性トナーを用いた場合、露出した酸化鉄による電荷放出が起こる。現像される前に電荷放出すると、すな

わち著しく帯電量が低いと非画像部に現像されて画像カブリとなってしまふ。一方、現像後に電荷放出が起こると像担持体から転写体へ転写されずに像担持体上に残り、転写中抜けなどの画質低下につながるため好ましくない。しかしながら、上述のように(B/A)が0.001未満である、すなわちトナー粒子表面の酸化鉄露出量が極めて低い磁性トナーを用いれば、低画像カブリ、潜像に忠実な高画質の画像を得ることが出来る。

【0037】トナー粒子表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)は、以下のように、ESCA(X線光電子分光分析)により表面組成分析を行うことにより測定できる。

【0038】本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：PHI社製 1600S型 X線光電子分光装置

測定条件：X線源 MgK α (400W)

分光領域 800 μ m ϕ

【0039】本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度を算出した。

【0040】本測定はトナーを超音波洗浄し、トナー粒子表面に付着している外添剤を除去した後、磁気力にて分離し、乾燥し測定することが好ましい。

【0041】本発明において、トナー粒子中における好ましい酸化鉄分散状態とは、酸化鉄粒子が凝集せずになるべくトナー粒子全体に均一に存在する状態である。即ち、磁性トナーの投影面積円相当径をCとし、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた該磁性トナーの断面観察において、酸化鉄とトナー粒子表面との距離の最小値をDとしたとき、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子の個数が50%以上であることもまた、本発明の磁性トナーに好適な態様の一つである。

【0042】本発明において、該磁性トナーの投影面積円相当径をCとし、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた該磁性トナーの断面観察における磁性粒子表面とトナー粒子表面との距離の最小値をDとしたときに、 $D/C \leq 0.02$ 以下の関係を満たすトナー粒子数が50%以上であることが好ましく、65%以上がより好ましく、75%以上がさらに好ましい。

【0043】その理由は、以下のとおりである。

【0044】本発明の条件を満たさない場合には、トナー粒子において少なくとも $D/C = 0.02$ 境界線よりも外側には磁性粒子が全く存在しないことになる。仮に前述のような粒子を球形として想定すると、1つのトナー粒子を全空間とした場合に酸化鉄が存在しない空間は、トナー粒子の表面に少なくとも11.5%は存在することになる。実際には、最近接位置に磁性粒子が均一に整列してトナー粒子内部に内壁を作るように存在するわけではないので12%以上になることは明らかであ

る。

【0045】1粒子あたりこれだけの空間に磁性粒子が存在しないと、

①トナー粒子内部に酸化鉄が偏り、酸化鉄の凝集が起こる可能性が極めて高まる。その結果として着色力の低下を招く。

②磁性粉体の含有量に応じてトナー粒子の比重が高くなるものの、トナー粒子表面は結着樹脂やワックス成分が偏在する。そのため、仮に何らかの手段で最表面に表面層をトナー粒子表面に設けても、トナー粒子やトナーの製造時にトナー粒子に応力などがかかる場合、融着や変形が起こりやすくなり、製造時での扱いが複雑になったり、変形により得られるトナーの粉体特性に分布が生じ、電子写真特性に悪影響を及ぼしたり、トナーの貯蔵時での耐ブロッキング性が悪化する可能性が高まる。

③トナー粒子表面が結着樹脂およびワックスのみで、内部が磁性粒子が偏在する粒子構造では、トナー粒子外部が柔らかく内部が硬い構造となるために外添剤の埋め込みが非常に起こりやすく、トナーの耐久性が悪化する。といった弊害を招く恐れが高まる。

【0046】 $D/C \leq 0.02$ となる粒子数が50%未満であると前述のような着色力の低下、耐ブロッキング性の悪化および耐久性の悪化などの弊害は顕著になる傾向にある。

【0047】そのため、本発明では $D/C \leq 0.02$ を

「 $(D/C) \leq 0.02$ を満足する粒子の割合(%)」＝

$$\frac{\text{該当粒子のうち } (D/C) \leq 0.02 \text{ を満足する粒子数}}{\text{円相当径が数平均粒径} \pm 10\% \text{ に該当する粒子の全数}} \times 100$$

【0051】本発明のトナーの重量平均粒径及び数平均粒径はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定される。具体的には、下記のように測定できる。コールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定手順は以下の通りである。前記電解水溶液を100～150ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーを用いて、2μm以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D4）及び個数分布から求めた個数基準の平均粒径、すなわち個数平均粒径（D1）を求める。

【0052】次に、本発明の磁性トナーに好適な平均円形度の範囲について説明する。

満足する粒子の個数が50%以上であることが好ましいものである。

【0048】本発明において、TEMによる具体的なD/Cの測定方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後に温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、あるいは凍結してダイヤモンド歯を備えたマイクロームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が好ましい。

【0049】該当する粒子数の割合の具体的な決定方法については、以下のとおりである。TEMにてD/Cを決定するための粒子は、顕微鏡写真での断面積から円相当径を求め、その値が後述するコールターカウンターによって測定される個数平均粒径（D1）の±10%の幅に含まれるものを該当粒子とし、その該当粒子について、磁性粒子表面との距離の最小値（D）を計測し、D/Cを計算する。このようにして計算されたD/C値が0.02以下の粒子の割合を、下記式により求めるものと定義する。このときの顕微鏡写真は精度の高い測定を行うために、1万～2万倍の倍率が好適である。本発明では、透過型電子顕微鏡（日立製H-600型）を装置として用い、加速電圧100kVで観察し、拡大倍率が1万倍の顕微鏡写真を用いて観察・測定した。

【0050】

【数1】

【0053】本発明の磁性トナーは、平均円形度が、0.970以上であるのが好ましい。平均円形度が0.970以上のトナー（トナー粒子群で構成される粉体）から構成されるトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。従って、本発明の比重分布を有するトナーに前述の平均円形度を組み合わせることで、転写率が高く、トナー消費量の低減に寄与する。

【0054】さらに、平均円形度が0.970以上のトナー粒子は表面のエッジ部がほとんど無いため、一つの粒子内での電荷の局在化が起こりにくいため、帯電量分布も狭くなる傾向にあり、潜像に対して忠実に現像される。しかし、平均円形度が高い場合でも主として存在する粒子の円形度が低いと効果が不十分な場合もあるため、特に、後に説明するモード円形度が0.99以上であると、円形度が0.99以上の粒子が主として存在することから、上記の効果が顕著に表れるので好ましい。

【0055】本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置

「FPIA-1000」を用いて測定を行い、3 μm 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円径度 (a_i) を下式 (1) によりそれぞれもとめ、さらに下式 (2) で示すように測定された全粒子の円径度の総

$$\text{円径度 } (a_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (1)$$

【0057】

$$\text{平均円径度 } (a) = \sum_{i=1}^m a_i / m$$

【0058】また、モード円径度とは、円径度を0.40から1.00まで0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円径度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円径度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円径度である。

【0059】なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円径度を算出後、平均円径度およびモード円径度の算出に当たって、粒子を得られた円径度によって、円径度0.40～1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円径度及びモード円径度の算出を行う算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出式で算出される平均円径度及びモード円径度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円径度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出式を用いても良い。

【0060】測定手段としては以下の通りである。界面活性剤を約0.1mg溶解している水10mlに現像剤5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/ μl として前記装置により測定を行い、3 μm 以上の円相当径の粒子群の平均円径度及びモード円径度を求める。

【0061】本発明における平均円径度とは、現像剤の凹凸の度合いの指標であり、現像剤が完全な球形の場合1.000を示し、表面形状が複雑になるほど円径度は小さな値となる。

【0062】なお、本測定において3 μm 以上の円相当径の粒子群についてのみ円径度を測定する理由は、3 μm 未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円径度が正確に見積もれないからである。

【0063】本発明において、トナーの平均円径度を0.970以上とする方法としては、前述した懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する方法、単量体は溶解するがその樹脂は溶解しない溶媒中で、分散安定剤の存

和を、全粒子数 (m) で除した値を平均円径度 (a) と定義する。

【0056】

【数2】

【数3】

(2)

在下に単量体の重合を行う分散重合法により球形のトナーを得る方法、粉碎法により製造したトナー粒子を熱により球形化する方法、トナー原料の熔融混合物あるいは溶液を空气中に噴霧して球形のトナーを製造する方法など様々な方法で達成可能である。これらのトナーの製造方法のうち、噴霧による方法は球形のトナーが容易に得られるものの、得られたトナーの粒度分布が広くなりやすい。他方、分散重合法は、球形のトナーが容易に得られ、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。また、粉碎トナーの平滑化および球形化処理による製造方法では、平均円径度を0.970以上とすることは必ずしも容易ではなく、球形化処理に多大なコストが生じたり、処理工程によりトナー性能の低下が生じる場合がある。一方、懸濁重合法により本発明のトナーを製造する方法は、トナー粒子の円径度や円径度標準偏差の制御が非常に容易であり、特に好ましい製造方法である。また、本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ磁性トナーとする場合には、均一に表面が疎水化処理された磁性酸化鉄粒子をトナー原料として用いれば、トナー粒子表面に実質的に磁性酸化鉄粒子が露出していない、磁性酸化鉄粒子がトナー粒子内部に内包化されたトナーを得やすいため、トナーと接触する部材、例えば感光ドラムや定着ローラー、定着フィルムなどの削れや磨耗が抑制されるという点でも、懸濁重合法は特に有利な製造方法である。

【0064】本発明のトナーは、ヘッドスペース法によるトナーの有機揮発成分分析において、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量が10～400ppmであることが好ましい。

【0065】本発明のトナーの有機揮発成分量の定量は、ヘッドスペース法を用いて行われる。ヘッドスペース法とは、トナーを密閉容器中に封入して一定温度で、一定時間加熱して試料と気相間を平衡状態にした後、密閉容器内の気相部のガスをガスクロマトグラフに注入し、揮発成分を定量するというものである。この際、ガスクロマトグラフの検出器としてFIDを用いて有機揮

発成分を検出する。従来よりトナー中の揮発成分の分析方法として、トナーを溶媒に溶解してガスクロマトグラフに注入し定量する方法が知られているが、この方法では溶媒ピークに揮発成分のピークが埋没してしまうため、トナーの有機揮発成分の定量法としては不適である。

【0066】本発明のトナーにおいて、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量がトナー粒子と外添剤の付着に係り、外添剤の付着状態が変化することにより、多数枚印字の差異に画質が低下することが判明した。即ち、10ppm未満であると、低湿環境下ではトナー表面の有機揮発成分が少なくなることによりトナー粒子と外添剤との付着力が弱くなり外添剤が遊離し、印字枚数の増加に伴い帯電量が変化し細線再現性が低下し、画質が悪化する。400ppmを超えると、高温環境下においてトナー粒子表面の弾性が低下し外添剤の埋め込みが促進されることにより、前記同様にトナーの帯電量が変化しベタ画像均一性が低下し、画質が悪化する。

【0067】そのため、有機揮発成分量はトルエンに換算して10～400ppmの範囲にあることが好ましく、20～200ppmが特に好ましい範囲である。

【0068】本発明のトナーは、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量が10～400ppmであることが好ましいが、これは様々な方法により達成可能である。例えば重合トナーの製造の場合には、重合条件の調整により残留モノマー、ベンズアルデヒド、重合開始剤残渣等の残存量を調節する。また、重合終了後に蒸留を行ないトナー中のこれらの揮発成分を水とともに留去して残存量を調節する。さらに、気流乾燥や真空乾燥によりトナー中の揮発成分量を調整する等、従来から知られている方法に加えて、溶剤によりトナー粒子を洗浄することによりトナー中の揮発成分量を調整するという方法等、様々な方法が採用できる。

【0069】尚、ヘッドスペース法によるトナーの有機揮発成分量の定量は以下のようにして測定すればよい。

【0070】ヘッドスペース用バイアル瓶（容積22ml）にトナー300mgを精秤し、クリンパーを用いてクリンキャップとフッ素樹脂コーティングされた専用セプタムでシールする。このバイアルをヘッドスペースサンプラーにセットし、以下の条件で分析を行う。そして、得られたGCチャートのピークの総面積値をデータ処理により算出する。尚この際、トナーを封入していない空のバイアルもブランクとして同時に測定し、例えばセプタムから揮発する有機揮発成分等、ブランクの値についてはトナー測定データから差し引く。尚、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量は、バイアルの中にトルエンのみを精秤したものを数点（例えば0.1μl、0.5μl、1.0μl）準備し、トナー

サンプルの測定を行う前に下記分析条件にてそれぞれ測定を行った後、トルエンの仕込み量とトルエン面積値から検量線を作成し、この検量線を元にトナーの有機揮発成分の面積値をトナー質量を基準としたトルエンの質量に換算すればよい。

【0071】＜測定装置＞

ヘッドスペースサンプラー：HEWLETT PACKARD 7694

オープン温度：150℃

サンプル加熱時間：60分

サンプル ループ（Ni）：1ml

ループ温度：170℃

トランスファーライン温度：190℃

加圧時間：0.50分

LOOP FILL TIME：0.01分

LOOP EQ TIME：0.05分

INJECT TIME：1.00分

GCサイクル時間：80分

キャリアーガス：He

GC：HEWLETT PACKARD 6890GC
（検出器：FID）

カラム：HP-1（内径0.25μm×30m）、キャリアーガス：He

オープン：35℃で20分ホールド、20℃/分で300℃まで昇温20分ホールド。

INJ：300℃

DET：320℃

スプリットレス、コンスタントプレッシャー（20psi）モード

【0072】次に、磁性トナーの粒径について説明する。

【0073】本発明のトナーは、更に高画質化およびベタ画像均一性と細線再現性の両立のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、本発明の磁性トナーの重量平均径は3～10μmであることが必要である。この磁性トナーの重量平均径は、4～8μmであることが好ましい。重量平均径が3μm未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、接触帯電工程での感光体の削れやトナー融着の抑制が難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となることからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナーの重量平均径が10μmを超える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらに装置が高解像度になっていくと8μm以上のトナーは1ドットの再現が悪化する傾向にある。

【0074】更に、本発明の磁性トナーに好適な態様と

して、硫黄元素を含有する樹脂を使用することによりトナーの比重分布と、酸化鉄の分散状態を効果的に両立することが可能となる。さらに、硫黄元素を有する樹脂は極性が高いため、このような樹脂をトナーに含有させることにより、トナー粒子の摩擦帯電時の電荷移動速度が向上し、低湿下でのチャージアップや高湿下での帯電量の低下が抑制する効果も発現される。但し、該樹脂がトナー粒子表面近傍に多く存在し、かつ、トナー粒子表面全体が均一に摩擦帯電部材と接触する条件が加わらないと、こういった効果はあまり期待できない。例えば不定形トナーに対して該結着樹脂を含有させても、トナー粒子表面のうち主に凸部だけが摩擦帯電部材と接触するだけなので、電荷移動速度の向上はあまり望めない。また、該結着樹脂がトナー粒子の内部にのみ存在しているような状況では、摩擦帯電部材と接触することが難しい。

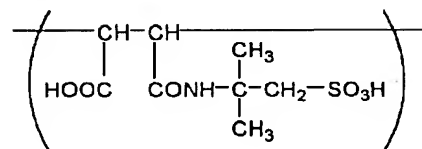
【0075】本発明は硫黄元素を有する樹脂を含有することが好ましい態様として、挙げられる。その中でも、スルホン酸を有する樹脂がより好ましい態様である。

【0076】本発明に使用される硫黄元素を有する樹脂を構成する単量体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸等或いは、下記構造を有するマレイン酸アミド誘導体、マレイミド誘導体、スチレン誘導体がある。

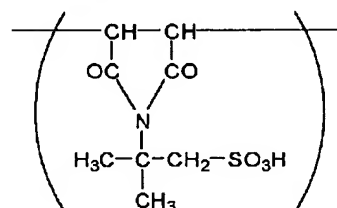
【0077】

【化1】

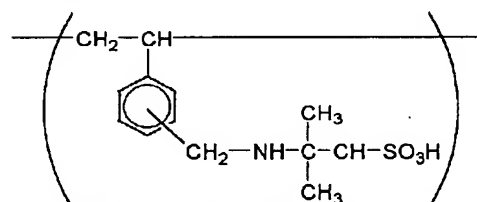
マレイン酸アミド誘導体：



マレイミド誘導体：



スチレン誘導体：



【0078】本発明に係る硫黄元素を有する樹脂は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。

【0079】単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $tert$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 iso -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 iso -ブチルアクリレート、 $tert$ -ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、

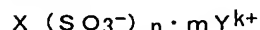
ト、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフوسفエートエチルメタクリレート、ジブチルフوسفエートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0080】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0081】硫黄元素を有する樹脂としては、上述の如き単量体を用いることができるが、スチレン誘導体を単量体として含有していることが、より好ましい。

【0082】含硫黄樹脂の製造方法は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、分散重合、イオン重合等があるが、操作性などの面から溶液重合が好ましい。

【0083】該硫黄元素を有する樹脂は、スルホン酸基のような



(X: 前記重合性単量体に由来する重合体部位を表し、Y⁺: カウンターイオンを表し、kはカウンターイオン

の価数であり、m及びnは整数であり、 $n = k \times m$ である。)の如き構造を有する。カウンターイオンとしては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンなどであることが良い。

【0084】該硫黄元素を有する樹脂を構成する官能基は前述のようにスルホン酸基が好適であり、さらにスルホン酸基含有単量体としては、(メタ)アクリルアミドが本発明の目的を達成する上で好ましい。その含有量は共重合体中0.01~20質量%が好ましく、0.05~10質量%がより好ましく、0.1~5質量%がさらに好ましい。

【0085】該硫黄元素を有する樹脂の酸価(mg KOH/g)は3乃至50が好ましい。

【0086】酸価が3未満の場合には、本発明で言及するような良好な酸化鉄の分散状態と十分な電荷制御作用の両立が得られず、かつ環境特性が悪い。酸価が50を超える場合には、このような重合体を含有する組成物を用いて、懸濁重合で粒子を造る場合、トナー粒子がいびつな形状を有する様になり、円形度が小さくなってしまい、転写効率が低下し、画質の離型剤を含有する場合には離型剤がトナー表面に現れ、現像性の低下をひき起こす。

【0087】該硫黄元素を有する樹脂はその他の結着樹脂100質量部当り0.05乃至20質量部含有されていることが良い。好ましくは0.2乃至10質量部が良い。

【0088】該硫黄元素を有する樹脂の含有量が0.05質量部未満の場合には、本発明で言及するような良好な酸化鉄の分散状態と十分な電荷制御作用を両立させることが困難となり、20質量部を超えると、粒度分布がブロードとなりカブリの増大や転写性の低下を引き起こす。

【0089】該硫黄元素を有する樹脂の分子量は重量平均分子量(Mw)が2000乃至100000が好ましい。重量平均分子量(Mw)が2000未満の場合には、トナーのブロッキング性が悪くなる。100000を超える場合には、単量体への溶解に時間がかかることに加え、顔料の分散性も悪くなり、トナーの着色力が低下してしまう。特開平11-288129号公報において、重量平均分子量が2000~15000の範囲では着色剤の分散性が不十分であることが記載されているが、本発明の磁性トナーにおいては必ずしも所望の分散状態を得ることが困難であるとは限らない。

【0090】<ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布の測定>本発明において、トナー中の樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)における分子量分布からポリスチレン換算分子量として求めた。GPCの測定方法としては、以下のとおりである。

【0091】まず、サンプルの調製として、試料中の樹脂成分が0.4~0.6mg/mlとなるように、トナーを室温でテトラヒドロフラン（THF）に溶解せしめ、得られた溶液をポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過する。

【0092】次に、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製TSKスタンダードポリスチレンF-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500を用いて検量線を作成した。また、検出器は、RI（屈折率）検出器とUV（紫外線）検出器とを直列に配列し用いた。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、本発明では、昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせにて測定した。

【0093】装置は、高速GPC HLC8120 GPC（東ソー社製）を使用した。

【0094】該硫黄元素を有する重合体のガラス転移点（ T_g ）は50℃乃至100℃が好ましい。ガラス転移点が50℃未満の場合には、トナーの流動性、保存性に劣り、さらに転写性も劣るようになる。ガラス転移点が100℃を超える場合には、トナー印字率の多い画像の時の定着性に劣る。

【0095】本発明において該硫黄元素を有する樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）により測定した。測定方法は、後述する。

【0096】また、本発明の磁性トナーにおいては、硫黄元素量を元素分析などの既存の分析方法などにより定量することが可能である。さらに、前述のX線光電子分光分析によりトナー粒子表面に存在する硫黄元素量の好適な範囲を規定することが可能である。具体的には、X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する結合エネルギー283~293eV炭素元素の含有量（A）に対する結合エネルギー167~172eVにピークを有する硫黄元素の含有量（E）の比（E/A）が0.0003~0.0050の範囲が好ましく、用いられる酸化鉄の平均粒径や、結着樹脂中に含まれる硫黄元素量、用いられる硫黄元素を有する樹脂量により好適な範囲に制御することが可能である。0.0003では十分な電荷制御作用を得られない傾向が強まり、0.0050未満では帯電量の環境安定性を得られにくくなる。

【0097】本発明の磁性トナーに用いられる好ましい

磁性粉体（酸化鉄）の粒度としては、体積平均粒径が0.1~0.3μmであり、かつ0.03μm以上0.1μm未満の粒子の個数%が40%以下であることが好ましい。

【0098】平均粒径が0.1μm未満の磁性粉体を用いた磁性トナーから画像を得ると、画像の色味が赤味にシフトし、画像の黒色度が不足したり、ハーフトーン画像ではより赤味が強く感じられる傾向が強くなるなど一般的に好ましいものではない。また、このようなトナーをカラー画像に用いた場合には、色再現性が得られにくくなったり、色空間の形状がいびつになる傾向があるため好ましくない。さらに、磁性粉体の表面積が増大するために分散性が悪化し、製造時に要するエネルギーが増大し、効率的ではない。また、磁性粉体の添加量から得られるべき画像の濃度が不足することもあり好ましいものではない。

【0099】一方、磁性粉体の平均粒径が0.3μmを超えると、一粒子あたりの質量が大きくなるため、製造時にバインダーとの比重差の影響でトナー表面に露出する確率が高まったり、製造装置の摩耗などが著しくなる可能性が高まったり、分散物の沈降安定性などが低下するため好ましくない。

【0100】また、トナー中において該磁性粉体の0.03μm以上0.1μm未満の粒子の個数%が40%を超えると、磁性粉体の表面積が増大して分散性が低下し、トナー中に凝集塊を生じやすくなりトナーの帯電量が広がり、ベタ画像均一性と細線再現性のバランスがとりにくくなるために40%以下が好ましい。さらに、30%以下とすると、その傾向はより小さくなるため、より好ましい。

【0101】なお、0.03μm未満の磁性粉体は、粒子径が小さいことに起因してトナー製造時に受ける応力が小さいため、トナー粒子の表面へ出る確率が低くなる。さらに、仮に粒子表面に露出してもリークサイトとして作用することはほとんど無く実質上影響は無い。そのため、本発明では、0.03μm以上0.1μm未満の粒子に注目し、その個数%を定義するものである。

【0102】また、磁性粉体中の0.3μm超の粒子が10個数%を超えると、着色力が低下し、画像濃度が低下する傾向となるので、好ましくない。より好ましくは5個数%以下とするのが良い。

【0103】本発明においては、前述の粒度分布の条件を満たすよう、磁性体の製造条件を設定したり、予め粉碎及び分級の如き粒度分布の調整を行ったりしたものを使用することが好ましい。分級方法としては、例えば、遠心分離やシックナーといった沈降分離を利用したものや、例えばサイクロンを利用した湿式分級装置などの手段が好適である。

【0104】磁性粉体の粒度の決定方法としては、エポキシ樹脂中へ観察すべき磁性体粉末あるいはトナー粒子

を十分に分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、マイクロトームにより薄片上のサンプルとして、透過型電子顕微鏡（TEM）において1万倍ないしは4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性体粒子を観察し、その投影面積を求め、得られた面積の円相当径を計算して体積平均粒径を求めることが好ましい。さらに、その結果を元に0.03μm以上0.1μm未満の粒子と、0.3μm超の粒子の個数%を計算する。

【0105】このような磁性粉体は、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウムなどの元素を含んでもよく、四三酸化鉄、γ-酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものであり、これらを1種または2種以上併用して用いられる。

【0106】本発明の磁性トナー粒子は重合法によって得られる粒子であることが好ましい。本発明に係わるトナーは、粉碎法によって製造することも可能であるが、この粉碎法で得られるトナー粒子は一般に不定形のものであり、本発明に係わるトナーの必須要件である平均円形度が0.970以上、（好ましくはモード円形度が0.990以上）という物性を得るためには機械的・熱的あるいは何らかの特殊な処理を行うことが必要となる。さらに粉碎法は、本質的にトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が露出してしまうため、本発明に好適な実質上表面に磁性体が存在しないトナーを得るためにも、表面改質などが必要となる。

【0107】そこで、上述の諸問題を解決するため、本発明においては、トナー粒子を重合法により製造することが好ましい。トナーの重合法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、シード重合法等が挙げられるが、これらの中では、粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点で、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー（以後重合トナー）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.970以上、特にモード円形度が0.99以上という物性要件を満たすトナーが得られやすく、さらにこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

【0108】さらに、懸濁重合して得られた微粒子に再度、重合性単量体と重合開始剤を添加して表面層を設けるコア・シェル構造も必要に応じて設計することが可能である。

【0109】しかしながら、重合トナー中に通常の磁性

体を含有させても、粒子表面からの磁性体の露出を抑えることは難しい。さらにはトナー粒子の流動性及び帯電特性が著しく低下するだけでなく、懸濁重合トナーの製造時に磁性体と水との相互作用が強いことにより、平均円形度が0.970以上のトナーが得られ難い。これは、①磁性体粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に存在しやすいこと、②水溶媒攪拌時に磁性体が乱雑に動き、それに単量体から成る懸濁粒子表面が引きずられ、形状が歪んで円形になりにくいこと、等が原因と考えられる。こういった問題を解決するためには磁性体粒子の有する表面特性の改質が重要である。

【0110】そこで、本発明の画像形成方法に関わる磁性トナーに使用される磁性体においては、その粒子表面を疎水化の際、水系媒体中で、磁性体粒子を一次粒径となるよう分散しつつカップリング剤を加水分解しながら表面処理する方法を用いることが特に好ましい。この疎水化処理方法は気相中で処理するより、磁性体粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性体粒子間の帯電反発作用が働き、磁性体はほぼ一次粒子の状態で表面処理される。

【0111】カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性体表面を処理する方法は、クロロシラン類やシラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では磁性体粒子同士が合一しやすく、良好な処理が困難であった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は非常に大きい。

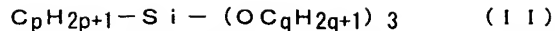
【0112】本発明に係わる磁性体の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、下記の一般式（1）で示されるものである。



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。〕

【0114】具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0115】特に、下記の一般式（11）で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で磁性粒子を疎水化処理するのが良い。



【式中、 p は2～20の整数を示し、 q は1～3の整数を示す。】

【0116】上記式(11)における p が、2より小さいと、疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難であり、トナー粒子からの磁性粒子の露出を抑制するのが難しくなる。また p が20より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性体粒子同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性体粒子を十分に分散性させることが困難になり、カブリや転写性が悪化傾向となる。

【0117】また、 q が3より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。

【0118】特に、式中の p が2～20の整数（より好ましくは、3～15の整数）を示し、 q が1～3の整数（より好ましくは、1又は2の整数）を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが良い。

【0119】その処理量は磁性体100質量部に対して、0.05～20質量部、好ましくは0.1～10質量部とするのが良い。

【0120】ここで、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール等のノンイオン系界面活性剤を使用するのが好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1～5質量%添加するのが好ましい。pH調整剤としては、例えば、塩酸のような無機酸が挙げられる。有機溶剤としては、例えば、メタノール等が挙げられ、水に対して0～500質量%添加するのが好ましい。

【0121】攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機（具体的には、アトライター、TKホモミキサの如き高剪断力混合装置）で、磁性体粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分におこなうのが良い。

【0122】こうして得られる磁性体は粒子の凝集が見られず、個々の粒子表面が均一に疎水化処理されているため、本発明の硫黄元素を含有する重合体と組み合わせるとそれぞれの相乗効果により、特に重合トナー用の材料として用いた場合、トナー粒子中への分散性が極めて良好となる。しかもトナー粒子表面からの露出が非常に少なく、ほぼ球形に近い、粒度分布の非常に狭い重合トナー粒子が得られる。従って、こういった磁性体を用いることにより、平均円形度が0.970以上、特にモード円形度が0.99以上で、X線光電子分光分析により測定されるトナーの表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が0.001未満という磁性トナーを得ることが可能とな

る。

【0123】これらの磁性体の磁気特性としては、磁場795.8kA/m下で飽和磁化が10～200Am²/kg、残留磁化が1～100Am²/kg、抗磁力が1～30kA/mであるものが用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、20～200質量部で用いられる。このような磁性体の中でもマグネタイトを主とするものが特に好ましい。

【0124】本発明において磁性トナーの磁化の強さは、振動型磁力計VSM P-1-10（東英工業社製）を用いて、25℃の室温にて外部磁場79.6kA/mで測定した。また、磁性体の磁気特性は、25℃の室温にて外部磁場796kA/mで測定した。

【0125】また、本発明の磁性トナーは、磁場79.6kA/m（1000エルステッド）における磁化の強さが10～50Am²/kg（emu/g）である磁性トナーであることが必要である。

【0126】本発明において磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定する理由は、磁性体の磁気特性を表わす量としては、磁気飽和における磁化の強さ（飽和磁化）が用いられるが、本発明においては画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場における磁性トナーの磁化の強さが重要であるためである。画像形成装置に磁性トナーが適用される場合、磁性トナーに作用する磁場は、画像装置外への磁場の漏洩を大きくしないため或いは磁場発生源のコストを低く抑えるために、市販されている多くの画像形成装置において数十から百数十kA/mであり、画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場の代表的な値として磁場79.6kA/m（1000エルステッド）を選択し、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定した。

【0127】現像装置内に磁気力発生手段を設けることで、磁性トナーではトナーの漏れを防止でき、トナーの搬送性或いは攪拌性を高められるばかりでなく、トナー担持体上に磁力が作用するように磁気力発生手段を設けることで、転写残トナーの回収性が更に向上し、また磁性トナーが穂立ちを形成するためにトナーの飛散を防止することが容易となる。しかし、トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10Am²/kg未満であると、上記の効果が得られず、トナー担持体上に磁力を作用させるとトナーの穂立ちが不安定となり、トナーへの帯電付与が均一に行えないことによるカブリ、画像濃度ムラ、転写残トナーの回収不良等の画像不良を生じる易くなる。また、磁気力によるトナーのトナー担持体への搬送も不十分になりやすい。トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが50Am²/kgより大きいと、トナーに磁力を作用させると磁気凝集によりトナーの流動性が著しく低下し、転写性が低下することで転写残トナーが増加し、画質の低下を生じ易くなる。さらに磁化の強さを大きくする為に磁性体量を増量する

と定着性の悪化を引き起こし易い。また、本発明のトナーのように0.970以上の平均円形度、0.99以上のモード円形度を有することによって、トナー担持体上でのトナーの穂立ちが細く密になることによって、帯電が均一化され更にカブリが大幅に減少する。

【0128】本発明の磁性トナーに用いられる酸化鉄（磁性体）は、例えばマグネタイトの場合、下記方法で製造される。

【0129】第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、鉄元素に対して0.05～5.0質量%のリン元素となるよう水溶性リン化合物（例えばヘキサメタリン酸ソーダ、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸塩、亜リン酸塩等のリン酸塩）水溶液、場合によって鉄元素に対して0～5.0質量%の珪元素となるよう水溶性珪素化合物（例えば水ガラス、珪酸ソーダ、珪酸カリウム）水溶液を加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH7～10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性粒子を生成する。

【0130】酸化反応の終期に液のpHを調整し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌し、カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解砕することで表面処理磁性粉体を得られる。あるいは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄粒子を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。

【0131】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等が可能である。

【0132】水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法は一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5～2mol/lが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。また、反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0133】このようにして製造された表面処理磁性粉末を用いることにより、本発明の優れた磁性トナーが得られ高画質及び高安定性が可能となる。

【0134】さらにまた、磁性体以外に他の着色剤を併用しても良い。併用し得る着色材料としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金、ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料

／顔料、カーボンブラック、フタロシアニン等が挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いても良い。

【0135】本発明の磁性トナーは、結着樹脂に対して0.5～40質量%の離型剤を含有することも好ましい。結着樹脂としては、後述するように例えば、各種のワックス等が例示できる。

【0136】転写材上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着やフィルム式定着が一般に良く用いられる。

【0137】前述のように、重量平均粒径が10μm以下のトナー粒子を用いれば非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙等の転写材を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラーからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。しかしながら、本発明に係わるトナーにおいて、適正量の離型剤を含有させることにより、高解像性と耐オフセット性を両立させつつことが可能となる。

【0138】本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などである。これらの誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられる。これらのワックスの中では、示差熱分析における吸熱ピークが40～110℃であるものが好ましく、更には45～90℃であるものが好ましい。

【0139】離型剤を使用する際の含有量としては、結着樹脂に対して0.5～40質量%の範囲が好ましい。含有量が0.5質量%未満では低温オフセット抑制効果に乏しく、40質量%を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる。

【0140】ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測

定を行う。

【0141】また、硫黄元素を含有する重合体のガラス転移温度(T_g)は、2度目の昇温時のDSCカーブより、吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中線と、立ち上がり曲線での交点をもってして T_g とした。

【0142】本発明の磁性トナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【0143】次に本発明の磁性トナーの懸濁重合法による製造方法を説明する。

【0144】本発明のトナーを懸濁重合法で製造する場合、使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0145】重合性単量体としては、スチレン・*o*-メチルスチレン・*m*-メチルスチレン・*p*-メチルスチレン・*p*-メトキシスチレン・*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸*n*-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸*n*-プロピル・アクリル酸*n*-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアシル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸*n*-プロピル・メタクリル酸*n*-ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸*n*-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアシル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0146】これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0147】本発明に係わる重合トナーの製造においては、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。

【0148】例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、グリシジル基、ニトリル基等、親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエ

ーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。

【0149】また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体系中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

【0150】これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1~20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【0151】さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

【0152】本発明に係わる重合トナーの製造において使用される重合開始剤としては、重合反応時に半減期0.5~30時間であるものを、重合性単量体100質量部に対し0.5~20質量部の添加量で重合反応を行うと、分子量1万~10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重合開始剤例としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾ

ビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0153】本発明に係わる重合トナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15質量%である。

【0154】本発明に関わる重合トナーを製造する際は、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類； α -メチルスチレンダイマーなどを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いられる。

【0155】本発明に関わる重合トナーの製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に、磁性酸化鉄、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

【0156】造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0157】本発明に係わる重合トナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機あるいは無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、

洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛等の燐酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0158】これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20質量部を単独で使用しても良く、粒度分布を調整する目的で0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0159】これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることができる。例えば、燐酸カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の燐酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことができる。

【0160】前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げることは可能である。重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉体を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、望ましい形態の一つである。

【0161】本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。この手法によっても、現像システムに応じた最適な摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0162】本発明のトナーは、流動性向上剤として平均一次粒子径4～80nmの無機微粉末が、トナー全体

に対し0.1~4質量%添加されていることも非常に好ましい使用形態である。無機微粉末は、トナーの流動性改良及びトナー母粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉末を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい。

【0163】無機微粉末の平均一次粒子径が80nmよりも大きい場合、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、低温下での摩擦帯電性の不均一化につながるため、カブリの増大、画像濃度の低下あるいは耐久性の低下等の問題を避けられない。無機微粉末の平均一次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粒子どうしの凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、この凝集体の現像、像担持体或いはトナー担持体等を傷つけること、などによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには、無機微粉末の平均一次粒径は6~35nmであることがより良い。

【0164】無機微粉末の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の一次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることで測定法できる。

【0165】また、無機微粉末の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0166】本発明のトナーに添加する無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどが使用できる。

【0167】こういった平均一次粒径が4~80nmの無機微粉末の添加量は、トナー母粒子100質量部に対して0.1~4.0質量部であることが好ましく、添加量が0.1質量部未満ではその効果が十分ではなく、4.0質量部を超えると定着性が悪くなる。

【0168】無機微粉末は、疎水化処理されたものであることが高温環境下での特性を向上させる点から好ましい。トナーに添加された無機微粉末が吸湿すると、トナーとしての帯電量が著しく低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0169】疎水化処理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

【0170】その中でも、シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉末を疎水化処理すると同時に或いは処理した後に、シリコンオ

イルにより処理したものが高温環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【0171】無機微粉末の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行い表面の活性水素基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコーンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。シリル化剤の使用量としては、無機微粉末100質量部に対し5~50質量部が好ましい。5質量部未満では無機微粒子表面の活性水素基を消失させるのに十分でなく、50質量部を超えると余分なシリル化剤どうしの反応で生成するシロキサン化合物が糊の役割となって無機微粒子どうしの凝集が起こり、画像欠陥を生じ易くなる。

【0172】上記シリコーンオイルは、25℃における粘度が10~200,000mm²/sのものが、さらには3,000~80,000mm²/sのものが好ましい。10mm²/s未満では、無機微粉末に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000mm²/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0173】シリコーンオイルの処理方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉末とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉末にシリコーンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、無機微粉末を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉末の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0174】シリコーンオイルの処理量は無機微粉末100質量部に対し1~23質量部、好ましくは5~20質量部が良い。シリコーンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとやはり無機微粒子の凝集が起こりやすい。

【0175】本発明の磁性トナーには、クリーニング性向上等の目的で、一次粒径30nmを超える（好ましくは比表面積が50m²/g未満）、より好ましくは一次粒径50nm以上（好ましくは比表面積が30m²/g未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0176】本発明に用いられる現像剤には、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばフッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーキング防止剤；また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として

少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0177】次に、本発明の画像形成方法を図に沿って具体的に説明する。

【0178】図1の画像形成装置において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナ116、レジスタローラー124等が設けられている。そして感光体100は一次帯電ローラー117によって、例えば-700Vに帯電される。(印加電圧は交流電圧-2.0kVpp、直流電圧-700Vdc)そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光体100に照射することによって露光される。感光体100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性現像剤で現像され、転写材を介して感光体に当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部感光体上に残されたトナーはクリーニング手段116によりクリーニングされる。

【0179】現像器140は図2に示すように感光体100に近接してアルミニウム、ステンレスの如き非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体102(以下現像スリーブと称す)が配設され、感光体100と現像スリーブ102との間隙は図示されないスリーブ/感光体間隙保持部材等により約300 μ mに維持されている。現像スリーブ内にはマグネットローラー104が現像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し現像スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示のように複数の磁極が具備されており、S1は現像、N1はトナーコート量規制、S2はトナーの取り込み/搬送、N2はトナーの吹き出し防止に影響している。トナーは、トナー塗布ローラー141によって、現像スリーブ102に塗布され、付着して搬送される。搬送されるトナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリーブ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光体100と現像スリーブ102との間に直流及び交流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上現像剤は静電潜像に応じて感光体100上に飛翔し可視像となる。

【0180】図5は本発明に従う画像形成装置の一例の概略構成模型図である。

【0181】この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像同時クリーニングプロセス(クリーナーレスシステム)のレーザープリンター(記録装置)である。クリーニングブレードのようにクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカートリッジを有し、現像剤としては磁性一成分系現像剤を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体が非接

触となるよう配置される非接触現像の例を示す。

【0182】21は像担持体としての回転ドラム型OPC感光体であり、矢印の時計方向に一定速度の周速度(プロセススピード)をもって回転駆動される。

【0183】22は接触帯電部材としての帯電ローラーである。

【0184】帯電ローラー22は感光体21に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。nは感光体21と帯電ローラー22の当接部である帯電当接部である。帯電ローラー22は感光体21との接触面である帯電当接部nにおいて対向方向(感光体表面の移動方向と逆方向)に回転駆動される。即ち接触帯電部材としての帯電ローラーの表面は、感光体21の表面に対して速度差を持たせてある。また、帯電ローラー22の表面には、塗布量が均一になるように導電性微粉末を塗布している。

【0185】また帯電ローラー22の芯金22aには帯電バイアス印加電源から直流電圧を帯電バイアスとして印加してある。ここで、感光体21の表面は、帯電ローラー22に対する印加電圧とほぼ等しい電位に直接注入帯電方式にて一様に帯電処理される。

【0186】23は露光器である。この露光器により回転感光体21の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。24は現像装置である。感光体21の表面の静電潜像はこの現像装置によりトナー画像として現像される。

【0187】この現像装置24は、非接触型の反転現像装置である。また、感光体21との対向部である現像部a(現像領域部)にて感光体21の回転方向と順方向に一定速度の周速で回転させる。この現像スリーブ24aに弾性ブレード24cで現像剤が薄層にコートされる。現像剤は弾性ブレード24cで現像スリーブ24aに対する層厚が規制され、また電荷が付与される。現像スリーブ24aにコートされた現像剤はスリーブ24aの回転により、感光体21とスリーブ24aの対向部である現像部aに搬送される。また、スリーブ24aには現像バイアス印加電源より現像バイアス電圧が印加される。そして、現像スリーブ24aと感光体21の間aで一成分ジャンピング現像を行わせる。

【0188】25は接触転写手段としての転写ローラーであり、感光体21に一定の線圧で圧接させて転写当接部bを形成させてある。この転写当接部bに、不図示の給紙部から所定のタイミングで記録媒体としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー25に転写バイアス印加電源から所定のバイアス電圧が印加されることで、感光体21側のトナー像が転写当接部bに給紙された転写材Pの面に順次に転写されていく。そして、一定のローラー抵抗値のものをを用いDC電圧を印加して転写を行う。即ち、転写当接部bに導入された転写材Pはこの転写当接部bを挟持搬送されて、その表面側に感光体21の表

面に形成担持されているトナー画像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。

【0189】26は熱定着方式等の定着装置である。転写当接部bに給紙されて感光体21側のトナー像の転写を受けた転写材Pは、感光体21の表面から分離されてこの定着装置26に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

【0190】このプリンターはクリーニングユニットを除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体21の表面に残留の転写残トナーはクリーナーで除去されることなく、感光体21の回転にともない帯電部nを経由して現像部aに至り、現像装置24において現像同時クリーニング（回収）される。

【0191】27はプリンター本体に対して着脱自在の画像形成装置及びプロセスカートリッジである。このプリンターは、感光体21、帯電ローラー22、現像装置24の3つのプロセス機器を一括してプリンター本体に対して着脱自在のプロセスカートリッジとして構成してある。プロセスカートリッジ化するプロセス機器の組み合わせ等は上記に限られるものではなく任意である。例えば、現像装置と感光体の組み合わせ、現像装置と帯電ローラーの組み合わせ、現像装置と感光体と帯電ローラーの組み合わせ等が考えられる。28はプロセスカートリッジの着脱案内・保持部材である。

【0192】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

樹脂の製造例	含硫黄樹脂 1	含硫黄樹脂 2	含硫黄樹脂 3	含硫黄樹脂 4	含硫黄樹脂 5	樹脂 1（比較用）
St	84	78	91.47	86.8	73	87
2EHA	13	17	8.5	13	17	13
AMPS	3	5	0.03	0.2	10	0
Tg	69	61	80	70	59	70
Mw	20000	15000	55000	45000	10000	20000

【0198】（疎水性酸化鉄の製造例1）硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して1.0～1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0199】水溶液のpHを9前後に維持しながら、空気を吹き込み、80～90℃で酸化反応を行い、磁性粒子のスラリー液を得た。洗浄・濾過した後この含水スラリー液を一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤（ $n-C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ ）を磁性酸化鉄100部に対し2.0部（磁性粒子の量は含水サ

【0193】（含硫黄樹脂の製造例1）還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250部、2-ブタノン150部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン84部、アクリル酸2-エチルヘキシル13部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤である2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）4部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更に2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）0.4部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。

【0194】重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を100 μm のスクリーンを装着したカッターミルを用いて100 μm 以下に粗粉砕した。得られた含硫黄樹脂はTg約69℃であった。得られた樹脂を含硫黄樹脂1とする。

【0195】（含硫黄樹脂の製造例2～5）含硫黄樹脂の製造例1において、使用するモノマーを表1に示す内容に変更し、重合開始剤の量あるいは重合温度・時間を調節することにより分子量を制御する以外は同様の手法により、含硫黄樹脂2～5を製造した。

【0196】（含硫黄樹脂の比較製造例1）含硫黄樹脂の製造例1において、使用するモノマーを表1に示す内容に変更する以外は同様の手法により、樹脂1を製造した。

【0197】

【表1】

ンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、カップリング処理を行った。生成した疎水性磁性粒子を常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理して、疎水性酸化鉄1を得た。得られた磁性粉体の物性を、以下の製造例で得られた磁性粉体のものと併せて表2に示す。

【0200】（疎水性酸化鉄の製造例2）上記磁性粉体の製造例1で得られた磁性粉体1を、別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤（ $n-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ）を100部の磁性粉体1に対し0.8部添加し、カップリング処理を行った。得られた磁性粒子スラリーを常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで凝集

している粒子を解砕処理して、疎水性酸化鉄2を得た。

【0201】（疎水性酸化鉄の製造例3）上記磁性粉体の製造例1で得られた磁性粉体1を、別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分

撹拌しながらシランカップリング剤（ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）を100部の磁性粉体1に対し0.6部添加し、カップリング処理を行った。得られた磁性粒子スラリーを常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで凝集

している粒子を解砕処理して、疎水性酸化鉄3を得た。

【0202】（疎水性酸化鉄の製造例4）上記磁性粉体の製造例1で得られた磁性粉体1を、別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分

撹拌しながらシランカップリング剤（ $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）を100部の磁性粉体1に対し2.5部

添加し、カップリング処理を行った。得られた磁性粒子スラリーを常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで凝集

している粒子を解砕処理して、疎水性酸化鉄4を得た。

【0203】（疎水性酸化鉄の製造例5）上記磁性粉体の製造例1で得られた磁性粉体1を、別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分

撹拌しながらシランカップリング剤（ $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）を100部の磁性粉体1に対し3.0部

添加し、カップリング処理を行った。得られた磁性粒子スラリーを常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで凝集

している粒子を解砕処理して、疎水性酸化鉄4を得た。

【0204】（疎水性酸化鉄の製造例6）疎水性酸化鉄の製造例1において、磁性酸化鉄粒子の合成時の硫酸第一鉄水溶液量を増やし、空気の吹き込み量を減少させる以外は同様にして疎水性酸化鉄6を得た。

【0205】（疎水性酸化鉄の製造例7）上記磁性粉体の製造例1で得られた磁性粉体1を、別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分

撹拌しながらシランカップリング剤（ $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）を100部の磁性粉体1に対し5.0部添加し、カップリング処理を行った。得られた磁性粒子スラリーを常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで凝集

している粒子を解砕処理して、疎水性酸化鉄7を得た。

【0206】（疎水性酸化鉄の製造例8）疎水性酸化鉄の製造例1と同様に酸化反応を進め、酸化反応後に生成した磁性粒子を洗浄・濾過後乾燥し、凝集している粒子を解砕処理したのちに100mm²/s(cst)のジメチルシリコンオイルを5.0部添加し、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、疎水性酸化鉄8を得た。

【0207】（酸化鉄の製造例1）疎水性酸化鉄の製造例1と同様に酸化反応を進め、酸化反応後に生成した磁性粒子を洗浄・濾過後乾燥し、凝集している粒子を解砕処理して酸化鉄1を得た。

【0208】

【表2】

	体積平均粒径 (μm)	0.03以上0.1 μm 未満の粒子の個数%	0.3 μm を超える 粒子の個数%
疎水性酸化鉄1	0.18	15	4
疎水性酸化鉄2	0.18	17	3
疎水性酸化鉄3	0.18	22	2
疎水性酸化鉄4	0.19	10	3
疎水性酸化鉄5	0.21	8	7
疎水性酸化鉄6	0.16	32	1
疎水性酸化鉄7	0.22	5	10
疎水性酸化鉄8	0.31	8	12
酸化鉄1	0.18	19	3

【0209】（導電性微粉末1）体積平均粒径3.7 μm 、粒度分布における0.5 μm 未満が6.6体積%、5 μm 超が8個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗80 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、一次粒子径0.1~0.3 μm の酸化亜鉛一次粒子を圧力により造粒して得られたもの、白色）を導電性微粉末1とする。

【0210】この導電性微粉末1は、走査型電子顕微鏡にて3000倍及び3万倍で観察したところ、0.1~0.3 μm の酸化亜鉛一次粒子と1~10 μm の凝集体からなっていた。

【0211】実施例1の画像形成装置で画像露光に用いられるレーザーの露光光波長740nmにあわせて、波長740nmの光源を用いて、この波長域における透過率をX-Rite社製310T透過型濃度計を用い測定

したところ、この導電性微粉末1の透過率はおよそ35%であった。

【0212】（導電性微粉末2）導電性微粉末1を風力分級して得られた、体積平均粒径2.4 μm 、粒度分布における0.5 μm 未満が4.1体積%、5 μm 超が1個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗1500 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、透過率35%）を導電性微粉末2とする。

【0213】この導電性微粉末2は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、0.1~0.3 μm の酸化亜鉛一次粒子と1~5 μm の凝集体からなっていたが、導電性微粉末1と比較すると、一次粒子は減少していた。

【0214】（導電性微粉末3）導電性微粉末1を風力分級して得られた、体積平均粒径1.5 μm 、粒度分布における0.5 μm 未満が35体積%、5 μm 超が0個

数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗1500Ω・cm、透過率35%）を導電性微粉末3とする。

【0215】この導電性微粉末3は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、0.1~0.3μmの酸化亜鉛一次粒子と1~4μmの凝集体からなっていたが、導電性微粉末2と比較すると、一次粒子は増加していた。

【0216】（導電性微粉末4）体積平均粒径0.3μm、粒度分布における0.5μm未満が80体積%、5μm超が0個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗100Ω・cm、一次粒子径0.1~0.3μm、白色、透過率35%、純度99%以上）を導電性微粉末4とする。

【0217】この導電性微粉末4は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、凝集体の少ない0.1~0.3μ

mの酸化亜鉛一次粒子からなっていた。

【0218】（導電性微粉末5）酸化スズ・アンチモンで表面処理された体積平均粒径2.8μmのホウ酸アルミニウムを風力分級によって粗粒子を除いた後に、水系に分散して濾過を繰り返して行うことで微粒子を除き、体積平均粒径3.2μm、粒度分布における0.5μm未満が0.4体積%、5μm超が1個数%の灰白色の導電性粒子を得た。これを導電性微粉末5とする。

【0219】導電性微粉末1~5の代表的物性値を下記表3に示す。

【0220】

【表3】

	材質	粒度分布			抵抗 (Ω・cm)	透過度 (%)
		体積平均径 (μm)	0.5μm↓ (体積%)	5μm↑ (個数%)		
1	酸化亜鉛	3.7	6.6	8	80	35
2	酸化亜鉛	2.4	4.1	1	440	35
3	酸化亜鉛	1.5	35	0	1500	35
4	酸化亜鉛	0.3	80	0	100	35
5	導電性処理 ホウ酸アルミ	3.2	0.4	1	40	—

【0221】（磁性トナー粒子の製造例1）イオン交換水710部に0.1mol/リットルNa₃PO₄水溶液450部を投入し60℃に加温した後、塩化カルシウム投入後のpHが5.5となるよう1N塩酸を加え、

- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・含硫黄樹脂1
- ・疎水性酸化鉄1

上記処方を実ライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合した。

【0223】この単量体組成物を60℃に加温し、そこにベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス（DSCにおける吸熱ピークの極大値72℃）6部を添加混合し、これに、重合開始剤2、2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）[t_{1/2}=140分、60℃条件下]4部及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート[t_{1/2}=270分、60℃条件下；t_{1/2}=80分、80℃条件下]2部を溶解した。

【0224】前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、N₂雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機工業（株））にて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で7時間反応させた。その後液温を80℃とし更に3時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗し、0.3kPa（2.3torr）の圧力下50℃にて10日間乾燥して重量平均粒径7.0μmの磁性トナー粒子1を得た。

1.0mol/リットルCaCl₂水溶液67.7部を徐々に添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

【0222】

- 80部
- 20部
- 5部
- 90部

【0225】（磁性トナー粒子の製造例2）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂2を4部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子2を得た。

【0226】（磁性トナー粒子の製造例3）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1の添加量を3.5部に変える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子3を得た。

【0227】（磁性トナー粒子の製造例4）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1の添加量を2部に変える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子4を得た。

【0228】（磁性トナー粒子の製造例5）磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄2を用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子5を得た。

【0229】（磁性トナー粒子の製造例6）磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄3を用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子6を得た。

【0230】（磁性トナー粒子の製造例7）磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄4を用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子7を得た。

【0231】（磁性トナー粒子の製造例8）磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄5を用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子8を得た。

【0232】（磁性トナー粒子の製造例9）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂3を9部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子9を得た。

【0233】（磁性トナー粒子の製造例10）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂4を5部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子10を得た。

【0234】（磁性トナー粒子の製造例11）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂3を5部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子11を得た。

【0235】（磁性トナー粒子の製造例12）磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂5を2部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子12を得た。

【0236】（磁性トナー粒子の製造例13）磁性トナー粒子の製造例1において、 Na_3PO_4 水溶液の投入量及び CaCl_2 水溶液の添加量を調整して水系媒体中のリン酸カルシウム塩量を増量する以外は同様の手法により、磁性トナー粒子13を得た。

【0237】（磁性トナー粒子の製造例14）磁性トナー粒子の製造例1において、 Na_3PO_4 水溶液の投入量及び CaCl_2 水溶液の添加量を調整して水系媒体中のリン酸カルシウム塩量を減量する以外は同様の手法により、磁性トナー粒子14を得た。

【0238】（磁性トナー粒子の製造例15）磁性トナー粒子の製造例1において、TK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて8,000rpmで10分間攪拌し、造粒する以外は同様の手法により、磁性トナー粒子15を得た。

【0239】（磁性トナー粒子の製造例16）磁性トナ

- ・ スチレン
- ・ n-ブチルアクリレート
- ・ 含硫黄樹脂1
- ・ 疎水性酸化鉄1

上記処方をアトライター（三井三池工機（株））を用いて均一に分散混合した。

【0248】この単量体組成物を60℃に加温し、そこに処理ワックス1を6部添加混合し、これに、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド5部を溶解した。

【0249】前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投

一粒子の製造例1において、TK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて7,000rpmで8分間攪拌し、造粒する以外は同様の手法により、磁性トナー粒子16を得た。

【0240】（磁性トナー粒子の製造例17）磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1の部数を60部に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子17を得た。

【0241】（磁性トナー粒子の製造例18）磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄6を120部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子18を得た。

【0242】（磁性トナー粒子の製造例19）磁性トナー粒子の製造例1において、ワックスの部数を1部に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子19を得た。

【0243】（磁性トナー粒子の製造例20）磁性トナー粒子の製造例1において、ワックスの部数を35部に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子20を得た。

【0244】（磁性トナー粒子の製造例21）磁性トナー粒子の製造例1において、エステルワックスをポリエチレンを主体とするワックス（DSCにおける吸熱ピークの極大値110℃）に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子21を得た。

【0245】（処理ワックス1の製造方法）スチレンモノマー22質量部に重合開始剤としてジクミルパーオキサイド3部を添加した後、加熱溶融した融点79℃のバラフィンワックス75部中に攪拌しながら滴下し、4時間反応させ、1段階の処理によって処理ワックス1を得た。処理ワックス1の軟化点は79.4℃であった。

【0246】（磁性トナー粒子の製造例22）イオン交換水292部に1.0mol/リットル Na_3PO_4 水溶液46部を投入し60℃に加温した後、塩化カルシウム投入後のpHが5.5となるよう1N塩酸を加え、1.0mol/リットル CaCl_2 水溶液67部を徐々に添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得、そこへデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.1部添加した。

【0247】

- 80部
- 20部
- 5部
- 90部

入し、60℃、 N_2 雰囲気下においてクレアミックス0.8S（エム・テクニク（株））にて15,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、30分で80℃まで昇温し、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4部を系内に添加した。

【0250】その後、系内を -50 kPa に減圧して4時間蒸留を行った。蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返し、含水磁性トナー粒子を得た。

【0251】その後、室温下1000部の希塩酸(pH 1.0)の中に攪拌しながら含水磁性トナー粒子を投入し、3時間攪拌を継続した。さらに、この懸濁液をろ過し、トナーの水洗を5回行った。その後、この含水磁性

(磁性トナー粒子の比較製造例2)

- ・スチレン/ n -ブチルアクリレート共重合体(質量比80/20) 100部
($M_n=24300$ $M_w/M_n=3.0$)
- ・含硫黄樹脂 1 5部
- ・酸化鉄 1 90部
- ・製造例1で用いたエステルワックス 6部

上記材料をブレンダーにて混合し、 90°C に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径 $7.9\text{ }\mu\text{m}$ の磁性トナー粒子24を得た。

【0254】(磁性トナー粒子の比較製造例3) 攪拌翼、冷却器をとりつけた500mlの四つ口フラスコ

- ・スチレン 80部
- ・アクリル酸ブチル 40部
- ・ t -ブチルメチルカプタン 0.06部
- ・含硫黄樹脂 1 5部

【0255】これらを攪拌しながら、フラスコ内を窒素ガスでパージし、系内の残存酸素濃度が0.1%になるまで約1時間ゆるやかに攪拌(1000rpm)を続けた。その後、恒温槽の温度を 60°C まで上昇させた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部を開始剤に用い、24時間重合を続けた。加熱後、15分すると液は白濁し始め、24時間重合後も白濁した安定な分散液であった。一部サンプリングしてガスクロマトグラフィーで内部標準法による測定を行った結果、重合率95%であることが確認できた。得られた分散液を冷却し遠心分離器にて2000rpmで遠心分離すると、重合体粒子は完全に沈殿し上部の液は透明であった。上澄み液を除き、新たにメタノール200部を加え、1時間攪拌洗浄した。遠心分離しメタノールで洗浄する操作を繰り返し濾過した。濾過したものを 50°C にて24時間減圧乾燥し、90%の収率で白色粉末の樹脂粒子を得た。

【0256】次に、得られた粒子100部に対して15部の疎水性酸化鉄1をハイブリタイザー(奈良機械製作所)にてトナー中に含有させる処理を6回繰り返した。次に、着色樹脂粒子100部をメタノール1000部に分散させ、 50°C で1時間攪拌加熱した。その後、分散液を室温まで冷却し濾別し着色樹脂粒子分散液を得た。

【0257】続いて、含硫黄樹脂1をトルエン溶媒に溶解させ、着色樹脂粒子100部に対して0.5部加えた。1時間攪拌後濾過し、乾燥させて磁性トナー粒子2

トナーを 0.3 kPa (2.3torr)の圧力下、 50°C で5日間真空乾燥して重量平均粒径 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ の磁性トナー粒子22を得た。

【0252】(磁性トナー粒子の比較製造例1) 磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄7を用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子23を得た。

【0253】

に、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体(分子量40000、GAF社製)3.0部とメタノール100部を入れ、 60°C で2時間攪拌し、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を完全に溶解させ分散安定剤を調製した。その後、室温まで冷却し次のものを仕込んだ。

- 80部
- 40部
- 0.06部
- 5部

5を得た。

【0258】(磁性トナー粒子の比較製造例4) 磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1を樹脂1に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子26の製造を行った。

【0259】(磁性トナー粒子の比較製造例5) 磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂1を0.03部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子27を得た。

【0260】(磁性トナー粒子の比較製造例6) 磁性トナー粒子の製造例1において、含硫黄樹脂1に代えて含硫黄樹脂1を23部用いる以外は同様の手法により、磁性トナー粒子28を得た。

【0261】(磁性トナー粒子の比較製造例7) 磁性トナー粒子の製造例1において、ワックスの部数を45部に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子29を得た。

【0262】(磁性トナー粒子の比較製造例8) 磁性トナー粒子の製造例1において、エステルワックスをパラフィンを主体とするワックス(DSCにおける吸熱ピークの極大値 35°C)に代える以外は同様の手法により、磁性トナー粒子30を得た。

【0263】(磁性トナー粒子の比較製造例9) 磁性トナー粒子の製造例1において、疎水性酸化鉄1に代えて疎水性酸化鉄8を用いる以外は同様の手法により、磁性

トナー粒子31を得た。

【0264】

(磁性トナー粒子の比較製造例10)

・スチレン/ｎ-ブチルアクリレート共重合体(質量比80/20)

($M_n=31500$ $M_w/M_n=2.8$)

100部

・含硫黄樹脂1

5部

・酸化鉄1

90部

・処理ワックス1

6部

上記材料をブレンダーにて混合し、120℃に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎し、その後粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物で風力分級して重量平均粒径7.3μmの磁性トナー粒子32を得た。

【0265】(磁性トナー粒子の比較製造例11)磁性トナー粒子B1の製造において、粗粉碎物をターボミル(ターボ工業社製)で微粉碎する以外は同様の手法により、トナー粒子を得た。その後衝撃式表面処理装置(処理温度50℃、回転式処理ブレード周速90m/sec.)を用いて重量平均粒径7.2μmの球形化処理された磁性トナー粒子33を得た。

【0266】実施例1

磁性トナー粒子1の100部に対し、一次粒径12nmのシリカにヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理し、処理後のBET値が140m²/gの疎水性シリカ微粉体1部を、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合して、磁性トナー1を調製した。

【0267】実施例2~21

磁性トナー粒子2~21の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体を実施例13においては磁性トナー粒子100部に対して1.5部、実施例14においては磁性トナー粒子100部に対して0.6部、実施例17においては磁性トナー粒子100部に対して0.8部、それ以外は1部を混合して、磁性トナー2~21を調製した。

【0268】実施例22

磁性トナー粒子22の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体を1.2部混合して、磁性トナー22を調製した。

【0269】実施例23~27

磁性トナー粒子1の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体を1部及び導電性微粉末1~5を2部混合して、磁性トナー23~27を調製した。

【0270】実施例28

磁性トナー粒子22の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体を1.2部及び導電性微粉末1を2部混合して、磁性トナー28を調製した。

【0271】比較例1~9

磁性トナー粒子23~31の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体1部を混合して、比較用磁性トナー1~9を調製した。

【0272】比較例10

磁性トナー粒子32の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体1.2部を混合して、比較用磁性トナー12を調製した。

【0273】比較例11

磁性トナー粒子33の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体1.2部を混合して、比較用磁性トナー13を調製した。

【0274】比較例12

磁性トナー粒子32の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体1.2部及び導電性微粉末1を2部を混合して、比較用磁性トナー14を調製した。

【0275】比較例13

磁性トナー粒子33の100部に対し、実施例1で用いた疎水性シリカ微粉体1.2部及び導電性微粉末1を2部を混合して、比較用磁性トナー15を調製した。

【0276】本発明における比重分布の測定方法を説明する。

【0277】本発明では、比重分布の基準を決定するために乾式比重を測定する。乾式比重は、乾式密度計アキュビック1330(島津製作所製)を用いて測定した。

【0278】次に、乾式比重の値を(A)とし、その比重を基準として2.5%刻みで(A)の値に対して

(A)×0.900、(A)×0.925、(A)×0.950、(A)×0.975、(A)×1.000、(A)×1.025まで6水準の水溶液を準備する。前記の各水溶液中には、ノニオン性界面活性剤(コンタミノン)を0.01%程度添加した。この水溶液50gに精秤したトナーを100mg添加し、超音波分散して一次粒子にまで分散されたことをコールターカウンター、あるいは光学顕微鏡にて確認した後に24時間静置し分離させた。そののちに、上澄みをデカンテーションレイオン交換水を添加して洗浄する工程を3回繰り返して沈降したトナーを真空乾燥し、乾燥したトナーの重量を精秤した。

【0279】本発明では、各比重の水溶液にて沈降するトナーはその水溶液以上の比重を有することを利用して、前述したように隣接する比重を有する水溶液にて沈降するトナー重量比率の差から比重の分布を求めた。

【0280】得られた磁性トナーの物性を表4及び5に示す。

【0281】

【表4】

	比重分布				D4 (μm)	D4L /D4H	D4H /D4L	B/A	D/C ≤ 0.02	平均 円形度	E/A ($\times 10^4$)	円形 度	D4/D1	有微細染 成分量 (ppm)
	1.000 超 1.025 以下	0.975 超 1.000 以下	0.950 超 0.975 以下	0.925 超 0.950 以下										
実施例 1	3	5	88	4	2	7.0	1.00	1.00	0	84	0.985	32	25.3	223
実施例 2	5	9	74	8	4	7.0	0.98	1.02	0	82	0.982	38	25.3	215
実施例 3	8	13	61	12	6	8.1	0.92	1.05	0	81	0.983	32	25.3	217
実施例 4	14	19	38	18	13	8.8	0.85	1.08	0.0001	78	0.980	35	25.3	210
実施例 5	4	7	77	8	3	8.1	0.98	1.03	0.0004	82	0.981	34	25.3	190
実施例 6	4	8	74	7	4	8.7	0.98	1.01	0.0008	84	0.979	33	25.3	180
実施例 7	5	8	74	7	5	8.8	0.98	1.02	0.0001	72	0.980	32	25.3	230
実施例 8	3	6	78	7	3	7.8	0.97	1.02	0	53	0.981	32	25.3	210
実施例 9	3	9	73	9	3	6.5	0.98	1.02	0	81	0.981	5	25.3	240
実施例 10	4	8	76	6	3	7.9	0.98	1.02	0	80	0.981	15	25.3	205
実施例 11	3	6	73	8	4	7.0	0.97	1.02	0	80	0.978	2	25.3	184
実施例 12	4	8	74	7	4	7.2	0.97	1.02	0	80	0.983	53	25.3	280
実施例 13	4	6	77	6	3	4.6	0.97	1.02	0	80	0.981	31	25.3	150
実施例 14	4	6	75	6	4	10.8	0.97	1.03	0	80	0.982	30	25.3	285
実施例 15	3	7	75	8	4	8.7	0.98	1.02	0	80	0.980	31	25.3	221
実施例 16	4	7	76	8	4	7.4	0.98	1.01	0	81	0.979	32	25.3	225
実施例 17	3	8	75	7	4	9.2	0.97	1.02	0	82	0.982	29	17.3	208
実施例 18	4	8	75	8	3	7.1	0.98	1.02	0.0012	88	0.972	48	37.2	243
実施例 19	4	7	76	7	4	7.5	0.97	1.02	0	80	0.980	31	28.1	198
実施例 20	6	17	72	18	13	7.1	0.96	1.02	0	80	0.968	31	22.9	254
実施例 21	4	8	76	7	3	8.7	0.98	1.02	0	79	0.977	30	25.3	198
実施例 22	3	4	87	4	2	6.0	1.00	1.00	0	83	0.987	30	25.3	85
実施例 23	3	5	86	4	2	7.0	1.00	1.00	0	84	0.988	32	25.3	216
実施例 24	3	5	86	4	2	7.0	1.00	1.00	0	84	0.987	32	25.3	220
実施例 25	3	5	86	4	2	7.0	1.00	1.00	0	84	0.986	32	25.3	218
実施例 26	3	4	87	4	2	7.0	1.00	1.00	0	84	0.985	32	25.3	218
実施例 27	3	5	86	4	2	6.0	1.00	1.00	0	83	0.988	28	25.3	221
実施例 28	3	4	87	4	3	8.0	1.00	1.00	0	83	0.987	30	25.3	85

【0282】

【表5】

	比重分布					D4 (μm)	D4L /D4A	D4H /D4A	B/A	D/C ≤ 0.02	平均 円形度	E/A ($\times 10^3$)	トナー 磁化	モト 円形度	D4/DI	有機電導 成分量 (ppm)
	1.000超 1.025以下	0.975超 1.000以下	0.950超 0.975以下	0.925超 0.950以下	0.800超 0.925以下											
比較例1	17	21	26	21	15	6.6	0.87	1.01	0	80	0.881	28	25.3	1.00	1.16	410
比較例2	18	22	28	21	10	7.8	1.00	1.00	0.0015	80	0.853	13	25.3	0.95	1.18	274
比較例3	0	0	100	0	0	7.8	1.00	1.00	0	88	0.885	32	25.3	1.00	1.05	282
比較例4	5	10	50	10	25	7.8	0.75	1.03	0	72	0.978	0	25.3	1.00	1.38	227
比較例5	13	21	25	21	20	12.5	0.78	1.15	0.0005	85	0.978	1	25.3	1.00	1.52	214
比較例6	15	22	25	21	17	13.4	0.83	1.25	0	87	0.974	80	25.3	1.00	1.43	231
比較例7	17	21	22	22	18	8.4	0.78	1.03	0.0012	76	0.892	31	25.3	1.00	1.33	241
比較例8	5	10	45	22	18	8.6	0.78	1.03	0	72	0.973	32	25.3	1.00	1.38	430
比較例9	18	21	22	21	18	5.8	0.77	1.14	0	88	0.982	10	25.3	1.00	1.31	480
比較例10	0	0	88	1	0	7.3	1.00	1.00	0.0021	88	0.948	18	25.3	0.95	1.18	272
比較例11	0	0	88	2	0	7.3	1.00	1.00	0.0024	87	0.958	17	25.3	0.98	1.18	258
比較例12	0	0	88	2	0	7.3	1.00	1.00	0.0024	87	0.958	17	25.3	0.98	1.18	255
比較例13	0	0	88	2	0	7.3	1.00	1.00	0.0024	87	0.958	17	25.3	0.98	1.18	250

【0283】（感光体製造例1）感光体としては30 ϕ
フェノール樹脂
グラファイト（粒径約7 μm ）
カーボンブラック

【0288】次いで、現像バイアスとして直流バイアス成分Vdc=-500V、重畳する交流バイアス成分Vpp=900V、f=2100Hzを用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速（94mm/sec）に対して順方向に110%のスピード（103mm/sec

のA1シリンダーを基体とした。これに、図3に示するような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

（1）導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15 μm 。

（2）下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6 μm 。

（3）電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラル樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6 μm 。

（4）電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8：10の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体（粒径0.2 μm ）を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚25 μm 。水に対する接触角は95度であった。

【0284】なお、接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学（株）、接触角計CA-X型を用いた。

【0285】＜実施例A1＞画像形成装置として、LB P-1760（キヤノン社製）を改造し、図1に概略的に示されるものを用いた。

【0286】静電荷像担持体としては感光体製造例1の有機感光体（OPC）ドラムを用いた。この感光体に、一次帯電部材として導電性カーボンを分散しナイロン樹脂で被覆されたゴムローラー帯電器を、58.8N/m（60g/cm）の線圧で当接させ、直流電圧-700Vdcに交流電圧1.2kVppを重畳したバイアスを印加して感光体上を一様に帯電する。一次帯電に次いで、レーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成する。この時、暗部電位Vd=-700V、明部電位VL=-180Vとした。

【0287】感光ドラムと現像スリーブとの間隙は180 μm とし、トナー担持体として下記の構成の層厚約7 μm 、JIS中心線平均粗さ（Ra）1.0 μm の樹脂層を、表面をプラストした直径16 ϕ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを使用し、現像磁極95mT（950ガウス）、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長1.0mmのウレタンゴム製ブレードを29.4N/m（30g/cm）の線圧で当接させた。

100部
90部
10部

c）とした。

【0289】また、図4のような転写ローラー（導電性カーボンを分散したエチレンプロピレンゴム製、導電性弾性層の体積抵抗値10⁸ Ωcm 、表面ゴム硬度24°、直径20mm、当接圧59N/m（60g/cm

m) を、図4中A方向の感光体周速(94mm/sec)に対して順方向に105%(99mm/sec)とし、転写バイアスは直流1.4kVとした。

【0290】定着方法としてはLBP-1760のオイル塗布機能のない、フィルムを介してヒーターにより加熱加圧定着する方式の定着装置を用いた。この時加圧ローラーはフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は30mmであった。また、定着温度は170℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0291】まず、磁性トナーとして実施例1で得られた磁性トナーを使用し、常温常湿(23℃, 50%RH)環境下において印字面積比率4%の横線画像にて連続モードで8000枚の画出し試験および耐久試験を行い、画像濃度、画像カブリおよび転写性について評価した。転写材としては75g/m²の紙を使用した。以下の評価基準に従って、画像評価した。併せて、トナーの消費量も算出した。

【0292】また、高温高湿(30℃, 80%RH)環境下および低温低湿(15℃, 10%RH)環境下においても同様に8000枚の画出し試験を行い、高温高湿下においては画像濃度と転写性、ベタ画像の濃度均一性について、低温低湿下においては画像濃度と画像カブリ、細線再現性について評価した。

【0293】いずれの環境下においても、終始、画像濃度が高く、カブリが少なく、また、高温高湿下でのベタ画像の濃度均一性は良好であり、低温低湿下での細線再現性にも優れていた。

【0294】結果を表6に示す。

【0295】画像評価は以下のように行った。

【0296】(1)画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)の転写材を用いて、画出し試験8000枚終了後にベタ黒画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。尚、画像濃度は、「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。

- A: 非常に良好 1.40以上
B: 良好 1.35以上、1.40未満
C: 実用上問題なし 1.00以上、1.35未満
D: やや難あり 1.00未満

【0297】(2)画像カブリ

「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。

- A: 非常に良好 1.0%未満
B: 良好 1.0%以上乃至2.0%未満
C: 実用上問題なし 2.0%以上乃至3.0%未満
D: やや難あり 3.0%以上

【0298】(3)転写性

転写効率は、ベタ黒画像転写後の感光体上の転写残トナーをマイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度の値をC、転写後定着前のトナーの載った紙上にマイラーテープを貼ったもののマクベス濃度をD、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度をEとした時、近似的に以下の式で計算した。

【0299】

【数4】

$$\text{転写効率 (\%)} = \frac{D - C}{D - E} \times 100$$

転写効率は90%以上であれば問題の無い画像である。

- A: 非常に良好 (97%以上)
B: 良好 (94~97%未満)
C: 実用可 (90~94%未満)
D: 実用不可 (90%未満)

【0300】(4)ベタ画像の濃度均一性

ベタ画像の濃度均一性は、8000枚出力後の画像上、最も透過濃度の高い部分と最も低い部分との差により以下の基準で評価した。

- A: 非常に良好 0.03未満
B: 良好 0.03以上、0.06未満
C: 実用上問題なし 0.06以上、0.15未満
D: やや難あり 0.15以上

【0301】(5)細線再現性

本発明において、細線再現性は次に示すような方法によって測定を行った。すなわち、潜像が幅100μmとなるようにレーザー露光して、得られた定着画像を測定用サンプルとし、測定装置として、ルーゼックス450粒子アナライザーを用いて、拡大したモニター画像から、インジケーターによって線幅の測定を行なう。この時、線幅の測定位置はトナーの細線画像の幅方向に凹凸があるため、凹凸の平均的線幅をもって測定点とする。これより、細線再現性の値(%)は、下記式によって算出する。

【0302】

【数5】

$$\frac{\text{測定より求めた画像の線幅}}{\text{オリジナルの線幅 (100 μm)}} \times 100$$

- A: 非常に良好 105未満
B: 良好 105以上、110未満
C: 実用上問題なし 110以上、120未満
D: やや難あり 120以上

【0303】<実施例A2~A28>磁性トナーとして、実施例2~28で得られた磁性トナーを使用し、実施例A1と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期の画像特性も問題無く、

耐久 8000 枚時まで特に問題の無い結果が得られた。
実施例 A19 においては、低温低湿下において耐久 5000 枚を超えると、画像の裏汚れがわずかに発生した。

【0304】結果を表 6 に示す。

【0305】＜比較例 A1～A13＞磁性トナーとし、比較例 1～13 で得られた磁性トナーを使用し、実

施例 A1 と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期から画像特性が悪く、耐久試験と共に画像不良が発生した。

【0306】結果を表 6 に示す。

【0307】

【表 6】

	トナー	常温常湿			高温高湿			低温低湿		
		画像濃度	画像カブリ	転写性	画像濃度	転写性	ヘリ濃度均一性	画像濃度	画像カブリ	細線再現性
実施例 A1	磁性トナー 1	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A2	磁性トナー 2	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A3	磁性トナー 3	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 A4	磁性トナー 4	A	A	A	A	A	B	A	A	B
実施例 A5	磁性トナー 5	A	A	A	A	B	A	A	B	A
実施例 A6	磁性トナー 6	A	A	A	A	B	B	A	B	B
実施例 A7	磁性トナー 7	A	A	A	B	A	A	A	A	B
実施例 A8	磁性トナー 8	A	A	A	B	A	A	B	A	B
実施例 A9	磁性トナー 9	B	A	A	B	B	B	A	B	B
実施例 A10	磁性トナー 10	A	A	A	A	B	B	A	B	B
実施例 A11	磁性トナー 11	B	B	B	B	B	B	B	B	B
実施例 A12	磁性トナー 12	B	B	B	B	B	B	B	B	B
実施例 A13	磁性トナー 13	A	B	B	A	A	B	A	B	B
実施例 A14	磁性トナー 14	B	A	B	B	B	B	A	A	A
実施例 A15	磁性トナー 15	A	A	A	A	B	B	A	B	B
実施例 A16	磁性トナー 16	A	B	B	A	C	B	A	C	B
実施例 A17	磁性トナー 17	B	A	A	B	A	B	A	B	B
実施例 A18	磁性トナー 18	A	A	B	A	B	B	A	B	B
実施例 A19	磁性トナー 19	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A20	磁性トナー 20	A	B	B	B	B	B	A	B	C
実施例 A21	磁性トナー 21	A	B	B	B	B	B	A	B	C
実施例 A22	磁性トナー 22	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A23	磁性トナー 23	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A24	磁性トナー 24	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A25	磁性トナー 25	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A26	磁性トナー 26	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A27	磁性トナー 27	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 A28	磁性トナー 28	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 A1	比較用磁性トナー 1	A	B	B	B	C	C	A	C	D
比較例 A2	比較用磁性トナー 2	A	B	C	B	D	D	A	D	D
比較例 A3	比較用磁性トナー 3	A	B	B	A	C	D	A	C	D
比較例 A4	比較用磁性トナー 4	B	B	B	B	C	C	B	D	D
比較例 A5	比較用磁性トナー 5	C	B	C	D	D	D	B	C	D
比較例 A6	比較用磁性トナー 6	C	D	A	B	A	D	D	D	D
比較例 A7	比較用磁性トナー 7	A	C	C	B	D	C	A	B	D
比較例 A8	比較用磁性トナー 8	B	C	B	C	C	B	A	D	D
比較例 A9	比較用磁性トナー 9	C	C	C	D	D	B	B	D	C
比較例 A10	比較用磁性トナー 10	A	B	B	A	C	C	A	D	C
比較例 A11	比較用磁性トナー 11	A	B	B	A	B	C	A	D	C
比較例 A12	比較用磁性トナー 12	A	B	B	A	C	C	A	C	C
比較例 A13	比較用磁性トナー 13	A	B	B	A	B	C	A	C	C

【0308】また本発明のトナーは、クリーナレス画像形成方法あるいは現像同時回収画像形成方法にも、適用可能である。本発明では、図 5 に示すような画像形成装置を使用した。

【0309】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが本発明はなんらこれに限定されるものではない。

【0310】まず、本発明の実施例に用いる像担持体としての感光体の製造例について述べる。

【0311】（感光体製造例 2）感光体は負帯電用の有機光導電性物質を用いた感光体（以下 OPC 感光体）であり、φ30mm のアルミニウム製のシリンダーを基体とした。これに、図 6 に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

【0312】第 1 層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥等をなすため、またレーザ露光の反射によるモアレの発生を防止するために設けられている厚さ約 20 μm の導電性粒子分散樹脂層（酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする）である。

【0313】第 2 層は正電荷注入防止層（下引き層）であり、アルミニウム支持体から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、メトキシメチル化ナイロンによって 10⁶ Ω・cm 程度に抵抗調整された厚さ約 1 μm の中抵抗層である。

【0314】第 3 層は電荷発生層であり、ジスアゾ系の

顔料をブチアール樹脂に分散した厚さ約 $0.3\mu\text{m}$ の層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0315】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾン化合物を分散した厚さ約 $25\mu\text{m}$ の層であり、P型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に導電性酸化スズ超微粒子及び粒径約 $0.25\mu\text{m}$ の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、アンチモンをドーピングし低抵抗化した粒径約 $0.03\mu\text{m}$ の酸化スズ粒子を樹脂に対して100質量%、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を20質量%、分散剤を1.2質量%分散したものである。このようにして調製した塗工液をスプレー塗工法にて厚さ約 $2.5\mu\text{m}$ に塗工して電荷注入層とした。得られた感光体の表面の抵抗値は、 $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、感光体表面の水に対する接触角は、 102° であった。

【0316】次に、本発明の実施例に用いる帯電部材の製造例について述べる。

【0317】（帯電部材の製造例1） 6ϕ 、 264mm のSUSローラーを芯金とし、芯金上にウレタン樹脂、導電性粒子としてのカーボンブラック、硫化剤、発泡剤等を処方した中抵抗の発泡ウレタン層をローラ状に形成し、さらに切削研磨し形状及び表面性を整え、可撓性部材として 12ϕ 、 234mm の帯電ローラーを作製した。

【0318】得られた帯電ローラーは、抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、硬度は、アスカC硬度で30度であった。また、この帯電ローラー表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均セル径は約 $100\mu\text{m}$ で、空隙率は60%であった。

【0319】＜実施例B1＞図5は本発明に従う画像形成装置の一例の概略構成模型図である。実施例B1本例の画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像同時クリーニングプロセス（クリーナーレスシステム）のレーザープリンター（記録装置）である。クリーニングブレードの如きクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカートリッジを有し、現像剤としては磁性一成分系現像剤を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体が非接触となるよう配置される非接触現像の例である。

【0320】（a）本例プリンターの全体的な概略構成21は像担持体としての、感光体製造例2の回転ドラム

フェノール樹脂

グラファイト（体積平均粒径約 $7\mu\text{m}$ ）

カーボンブラック

【0327】また、感光体21との対向部である現像部a（現像領域部）にて感光体21の回転方向と順方向に

型OPC感光体であり、矢印の時計方向に 94mm/s の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0321】22は接触帯電部材としての帯電部材製造例1の帯電ローラーである。帯電ローラー22は感光体21に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。nは感光体21と帯電ローラー22の当接部である帯電当接部である。本例では、帯電ローラー22は感光体21との接触面である帯電当接部nにおいて対向方向（感光体表面の移動方向と逆方向）に100%の周速で回転駆動されている。即ち接触帯電部材としての帯電ローラー2の表面は感光体21の表面に対して相対移動速度比200%の相対速度差を有している。また、帯電ローラー22の表面には、塗布量がおおよそ 1×10^4 個/ mm^2 で均一になるように前記導電性微粉末1を塗布した。

【0322】また帯電ローラー2の芯金22aには帯電バイアス印加電源から -700V の直流電圧を帯電バイアスとして印加するようにした。本例では感光体21の表面は帯電ローラー22に対する印加電圧とほぼ等しい電位（ -680V ）に直接注入帯電方式にて一様に帯電処理される。これについては後述する。

【0323】23はレーザーダイオード・ポリゴンミラー等を含むレーザービームスキャナ（露光器）である。このレーザービームスキャナは目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光で上記感光体21の一樣帯電面を走査露光しする。この走査露光により回転感光体21の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

【0324】24は現像装置である。感光体21の表面の静電潜像はこの現像装置によりトナー画像として現像される。

【0325】本例の現像装置24は、現像剤として磁性トナー23を用いた、非接触型の反転現像装置である。磁性トナー23には導電性微粉末を外添添加してある。

【0326】感光ドラム21と現像スリーブ24aとの間隙は $180\mu\text{m}$ とし、トナー担持体24aとして下記の構成の層厚約 $7\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ（Ra） $1.0\mu\text{m}$ の樹脂層を、表面をブラストした直径 16ϕ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを使用し、現像磁極 90mT （900ガウス）のマグネットロールを内包し、トナー規制部材として厚み 1.0mm 、自由長 1.5mm のウレタン製ブレードを 29.4N/m （30g/cm）の線圧で当接させた。

100部

90部

10部

感光体21の周速の120%の周速で回転させる。この現像スリーブ24aに弾性ブレード24cで現像剤が薄

層にコートされる。現像剤は弾性ブレード24cで現像スリーブ24aに対する層厚が規制され、また電荷が付与される。この時、現像スリーブ24aにコートされた現像剤量は、 15 g/m^2 であった。現像スリーブ24aにコートされた現像剤はスリーブ24aの回転により、感光体21とスリーブ24aの対向部である現像部aに搬送される。また、スリーブ24aには現像バイアス印加電源より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧は、 -420 V のDC電圧と、周波数 160 Hz 、ピーク間電圧 1500 V （電界強度 $5.2 \times 10^6\text{ V/m}$ ）の矩形のAC電圧を重畳したものをを用い、現像スリーブ24aと感光体21の間aで一成分ジャンピング現像を行わせた。

【0328】25は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラーであり、感光体1に 98 N/m （ 100 g/cm ）の線圧で圧接させて転写当接部bを形成させてある。この転写当接部bに不図示の給紙部から所定のタイミングで記録媒体としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー25に転写バイアス印加電源から所定の転写バイアス電圧が印加されることで、感光体21側のトナー像が転写当接部bに給紙された転写材Pの面に順次に転写されていく。

【0329】本例ではローラ抵抗値は $5 \times 10^8\Omega\text{ cm}$ のものをを用い、 $+3000\text{ V}$ のDC電圧を印加して転写を行なった。即ち、転写当接部bに導入された転写材Pはこの転写当接部bを挟持搬送されて、その表面側に感光体21の表面に形成担持されているトナー画像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。

【0330】26は熱定着方式等の定着装置である。転写当接部bに給紙されて感光体21側のトナー像の転写を受けた転写材Pは感光体1の表面から分離されてこの定着装置26に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

【0331】本例のプリンターはクリーニングユニット

を除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体21の表面に残留の転写残トナーはクリーナーで除去されることなく、感光体21の回転にともない帯電部nを経由して現像部aに至り、現像装置24において現像同時クリーニング（回収）される。

【0332】27はプリンター本体に対して着脱自在の画像形成装置及びプロセスカートリッジである。本例のプリンターは、感光体21、帯電ローラー22、現像装置24の3つのプロセス機器を一括してプリンター本体に対して着脱自在の画像形成装置及びプロセスカートリッジとして構成してある。

【0333】28はプロセスカートリッジの着脱案内・保持部材である。

【0334】本画像形成装置を使用し、耐久枚数を3000枚とする以外は、実施例A1と同様の項目について評価した。結果を表7に示した。

【0335】＜実施例B2～B6＞磁性トナー23に代えて磁性トナー24～28を用い、帯電ローラーに、トナーに使用している導電性微粉末を同じ導電性微粉末を塗布する以外は実施例B1と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期の画像特性も問題無く、耐久3000枚時まで特に問題の無い結果が得られた。

【0336】＜比較例B1、B2＞磁性トナー23に代えて比較用磁性トナー12、13を用いる以外は実施例B1と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期の画像特性は問題なかったが、高温高湿環境下にて比較用磁性トナー12は1500枚頃から、比較用磁性トナー13は2000枚頃からベタ画像の濃度均一性が悪化した。低温低湿環境下にて比較用磁性トナー12は2000枚頃から、比較用磁性トナー13は2500枚頃から細線の再現性が悪化した。

【0337】

【表7】

	トナー	常温常湿			高温高湿			低温低湿		
		画像濃度	画像均一性	転写性	画像濃度	転写性	ベタ濃度均一性	画像濃度	画像均一性	細線再現性
実施例B1	磁性トナー23	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例B2	磁性トナー24	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例B3	磁性トナー25	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例B4	磁性トナー28	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例B5	磁性トナー27	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例B6	磁性トナー28	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例B1	比較用磁性トナー12	A	B	B	A	C	C	A	C	C
比較例B2	比較用磁性トナー13	A	B	B	A	B	C	A	C	C

【0338】

【発明の効果】上記構成の本発明の磁性トナーは、高画質の画像を得ることが出来る。さらに、高温高湿下や低温低湿下においても、ベタ画像の均一性および細線再現性など高解像度であり高画質の画像を長期間安定して与

えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた画像形成装置の一例を示す図である。

【図2】一成分現像用現像器の一例を示す図である。

【図 3】 本発明に用いる感光体の構成の一例を示す図である。

【図 4】 接触転写部材の一例を示す図である。

【図 5】 本発明の一態様における画像形成装置の概略構成図である。

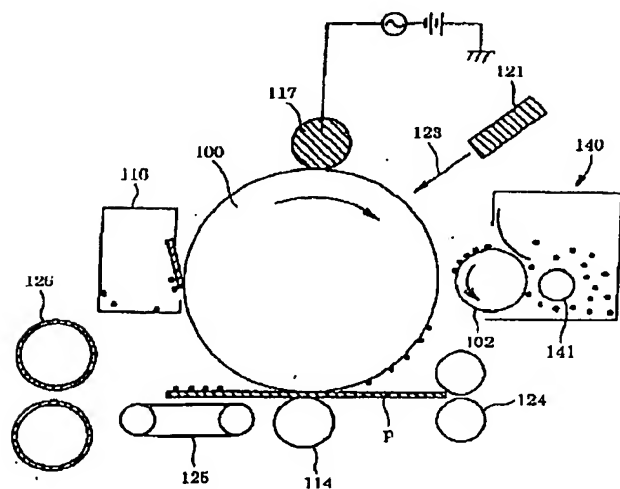
【図 6】 感光体の層構成模型図である。

【符号の説明】

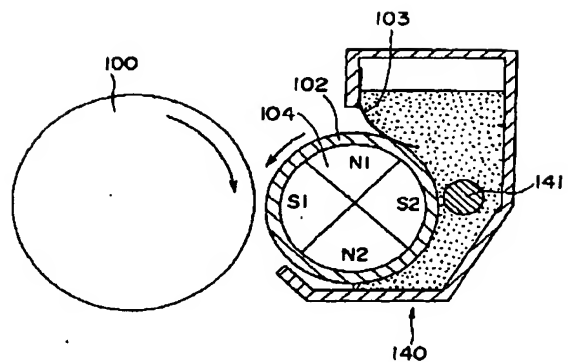
- 11 アルミ基体
- 12 導電層
- 13 注入防止層
- 14 電荷発生層
- 15 電荷輸送層
- 16 電荷注入層
- 16a 導電粒子（導電フィラー）
- 21 感光体
- 22 帯電部材
- 22a 芯金
- 23 レーザービームスキャナー（潜像形成手段、露光装置）
- 24 現像装置
- 24a 現像スリーブ（現像剤担持体）
- 24b 攪拌部材
- 24c 弾性ブレード（層規制部材）
- 25 転写ローラ

- 26 定着装置
- 26a ヒータ
- 26b 定着フィルム
- 26c 加圧ローラ
- 27 プロセカートリッジ
- 28 カートリッジ保持部材
- 34a 芯金
- 34b 弾性層
- 35 転写バイアス電源
- 100 感光ドラム
- 102 現像スリーブ
- 103 弾性ブレード
- 104 マグネットローラー
- 114 転写ローラー
- 116 クリーニング手段
- 117 一次帯電ローラー
- 121 レーザー発生装置
- 123 レーザー光
- 124 レジスタローラー
- 125 搬送ベルト
- 126 定着器
- 140 現像器
- 141 現像剤攪拌部材

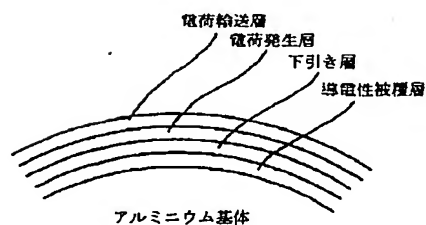
【図 1】



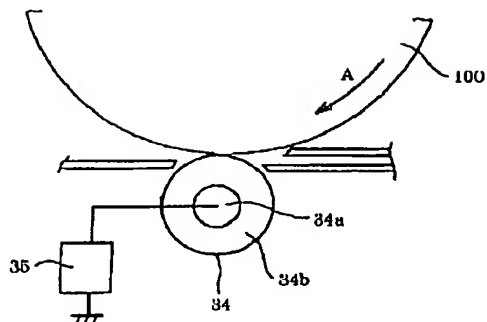
【図 2】



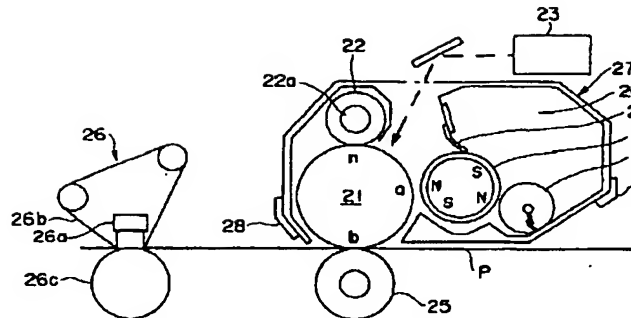
【図 3】



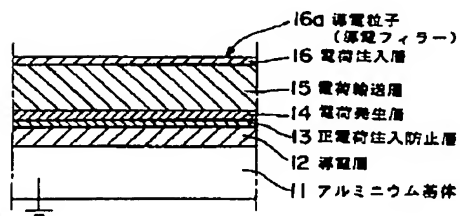
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターム (参考)

G 0 3 G 9/08

3 0 2

(72) 発明者 鎗木 武志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 馬籠 道久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 柳瀬 恵理子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 橋本 昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 中村 達哉
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA02 AA06 CA02 CA14 CA26
CB03 DA01 EA02 EA03 EA05
EA06 EA10